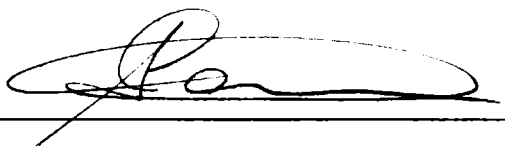


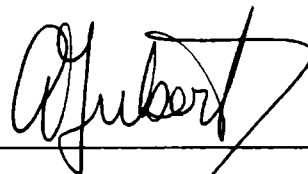
**ESTUDIOS CINETICOS SOBRE TRANSICIONES DE FASE Y  
REACTIVIDAD EN EL SISTEMA  $\text{TiO}_2\text{-C-Cl}_2$ . PROPUESTA DE  
LOS POSIBLES MECANISMOS DE INTERACCION.**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

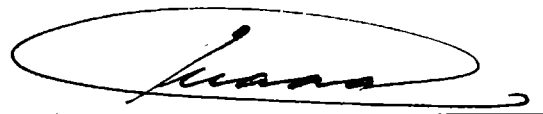
**TRABAJO DE TESIS REALIZADO EN LA DIVISIÓN  
FISICOQUÍMICA DE MATERIALES DEL  
CENTRO ATÓMICO BARILOCHE**



**Dr. Alberto Caneiro**  
Director



**Dra. Alicia H. Jubert**  
Codirector



**Lic. Julio J. Andrade Gamboa**  
Doctorando

**AÑO 1994**

A mi Vieja  
A mi Viejo, que no alcanzó a disfrutar el momento.  
A la Gorda y a Meli.  
A Gabry y a quien aún no conocemos y está por llegar.

## AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer a las siguientes personas:

A mis compañeros de grupo: Ana Bohé, Fabiana Gennari, Edmundo Lopasso y Daniel Pasquevich. El apoyo que ellos me dieron y el interés que manifestaron me hizo sentir que este trabajo de tesis fue un objetivo de todos.

Al Dr. Daniel M. Pasquevich, en especial, porque su experiencia en el tema fue, a través de discusiones e indicaciones, la guía constante para la realización criteriosa de este trabajo.

Al Dr. Alberto Caneiro, ya que gracias a su gestión fue posible que iniciara un trabajo de tesis. También agradezco los aportes de su conocimiento experimental y a la revisión crítica de este trabajo.

Al Dr. José P. Abriata, Jefe de la División Fisicoquímica de Materiales, por su apoyo, confianza y aliento permanentes.

A mis compañeros de la División Fisicoquímica de Materiales, en particular, y en general a todos los integrantes de las Divisiones y Secciones del Edificio de Tecnología de Materiales, por la convivencia diaria.

A la Dra. Alicia H. Jubert por su incondicional colaboración para la cristalización de este trabajo. Además por su amistad.

Al Lic. Fernando Prado, entre otras cosas, por la medición termogravimétrica de la figura 5.21.

Al grupo QUINOR de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, en especial a Alicia Jubert, por la medición de espectrometría IR de la figura 5.20.

A Silvia Dutrús y Cacho Cotaro, de la sección Caracterización de materiales, por los trabajos de microscopía electrónica de Barrido.

A Ricardo Trabucco por la fotografía de la figura 2.3.

A la Jefa de la Biblioteca del CAB Norma Badino y el personal de dicha sección donde nunca faltó la amabilidad y la paciencia. En particular a Alejandra Brown del sector publicaciones, por su trabajo en la impresión del texto original.

A Titi y Tuco, del taller de vidrios, por su predisposición, amabilidad y la excelente calidad de sus trabajos.

A Raúl Stuke y Pedro Bavdaz del taller del Edificio de Tecnología de Materiales, y a Carlos Gómez de la Div. Metales, por sus trabajos y los mates de los primeros años.

Finalmente, también deseo agradecer:

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme otorgado durante 6 años las becas A-1.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por la beca de perfeccionamiento de la que actualmente soy beneficiario.



## PRÓLOGO

En el año 1985 el Dr. Daniel M. Pasquevich comenzó con su trabajo de tesis en el área de la cloración de Oxidos metálicos, en particular el  $\text{ZrO}_2$ . Para ello fue necesario desarrollar un sistema experimental adaptado especialmente para trabajar con gas  $\text{Cl}_2$ . El equipo desarrollado es un sistema termogravimétrico de alta sensibilidad, cuya construcción, bajo la dirección del Dr. Alberto Caneiro, formó parte del trabajo de tesis de Pasquevich la cual fue aprobada en el año 1990 en la Facultad de Ciencias exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

En 1988 obtuve mi primera beca otorgada por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) para realizar tareas de apoyo a la investigación en el Centro Atómico Bariloche (CAB). En 1989 me fue otorgada, bajo la supervisión del Dr. Caneiro, una beca CNEA de doctorado. A fines de 1990 comencé a trabajar en las cloraciones de mezclas carbono- $\text{TiO}_2$  (carbocloración) empleando el equipamiento antes mencionado con la finalidad de realizar un trabajo de tesis para presentar ante la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, institución donde cursé mis estudios universitarios para acceder al título de Licenciado en Ciencias Químicas con Orientación Fisicoquímica (Plan 1963).

El presente trabajo de tesis se realizó en el Grupo de Cloración de la División Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche.

El texto de la tesis consta de una introducción en la que se ha elegido como motivación la extracción de metales, debido a que las reacciones de carbocloración constituyen una de las etapas en los procesos de extracción de metales como Ti y Zr. No obstante el trabajo no está orientado a la problemática industrial de dichos procesos sino a los aspectos fisicoquímicos íntimos de las interacciones en el sistema de reacción, de modo que una introducción a nivel básico hubiera sido otra alternativa.

A la introducción le suceden cinco capítulos, agrupados en tres partes. En la primera parte se introduce a los conceptos básicos de la cinética de reacciones sólido-gas (Capítulo 1) y luego se presentan los procedimientos y fundamentos experimentales (Capítulo 2). La segunda parte (capítulo 3) trata sobre la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{TiO}_2$ , fundamentalmente el efecto del  $\text{Cl}_2$  sobre la transformación de fase anatasa-rutilo. En la tercera parte (capítulos 4 y 5) se presentan las investigaciones con vistas a dilucidar los mecanismos de la reacción de carbocloración de  $\text{TiO}_2$ . En el capítulo 4 se presentan las mediciones experimentales e interpretaciones, realizando un paralelismo con los resultados y conclusiones derivados del trabajo de tesis de Pasquevich sobre carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ . El Capítulo 5 reúne una serie de

observaciones que constituyen comportamientos aparentemente anómalos y se profundiza en ellos con el fin de ganar mayor información sobre éste sistema complejo de reacción.

El trabajo finaliza con un resumen y conclusiones generales, y dos anexos en los que se presentan copias de los trabajos publicados relacionados con el presente trabajo y mi Curriculum Vitae.

En la redacción he intentado ser lo más claro posible. Por eso he incluido apéndices y notas aclaratorias al final de algunos capítulos para permitir una lectura más fluida. También al final de cada capítulo figura una lista de símbolos empleados para facilitar el seguimiento de ecuaciones y expresiones en general.

Para finalizar sólo me resta decir que he puesto todo mi esfuerzo al servicio de la realización y presentación de este trabajo, como una actitud respetuosa hacia los futuros lectores y con la intención de dar un aporte al conocimiento científico.

J. J. A. G.

San Carlos de Bariloche, octubre de 1994

**INDICE GENERAL**

**INTRODUCCIÓN:  
LA EXTRACCIÓN DE METALES.**

<b>I.1 Estabilidad Termodinámica de compuestos minerales.</b>	<b>1</b>
<b>I.2 Termodinámica vs. cinética.</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Referencias.</b>	<b>5</b>

**PRIMERA PARTE**

**CAPÍTULO 1:**

<b>1.1 Cinética de reacciones heterogéneas.</b>	<b>6</b>
<b>1.1.1 La ecuación de velocidad.</b>	<b>6</b>
<b>1.1.2 Mecanismos de reacción.</b>	<b>9</b>
<b>1.1.3 Procesos controlantes.</b>	<b>10</b>
<b>La importancia relativa de los procesos de transferencia         de masa.</b>	<b>13</b>
<b>1.1.4 Cálculo de los parámetros cinéticos.</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Conocimiento previo sobre carbocloración de <math>ZrO_2</math> y óxidos en general.</b>	<b>17</b>
<b>1.2.1 Interacción <math>ZrO_2</math>-<math>Cl_2</math>.</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2 Interacción C-<math>Cl_2</math>.</b>	<b>19</b>
<b>1.2.2 Interacción C-<math>Cl_2</math>.</b>	<b>20</b>
<b>1.2.3 Carbocloración de <math>ZrO_2</math>.</b>	<b>20</b>
<b>1.3 La reacción de carbocloración y la ecuación de velocidad.</b>	<b>26</b>
<b>1.4 Notas.</b>	<b>27</b>
<b>1.5 Apéndices.</b>	<b>27</b>
<b>Apéndice 1.</b>	<b>27</b>
<b>Parámetros cinéticos verdaderos y aparentes</b>	<b>27</b>

<b>Apéndice 2.</b>	<b>29</b>
Control difusional en el gas.	29
Control difusional en el sólido.	32
Expresión general para la velocidad de un proceso controlado por transferencia de masa.	32
<b>1.6 Lista de símbolos.</b>	<b>33</b>
<b>1.7 Referencias.</b>	<b>35</b>
 <b>CAPÍTULO 2:</b>	
<b>TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.</b>	
<b>2.1 Técnicas empleadas</b>	<b>37</b>
<b>2.1.1 Termogravimetría.</b>	<b>37</b>
2.1.1.1 Termogravimetría en atmósfera controlada.	37
2.1.1.2 Sistema termogravimétrico para trabajar con atmósferas corrosivas.	38
2.1.1.3 Fuentes de error y correcciones.	42
Empuje de Arquímedes.	42
Efecto del flujo Gaseoso.	43
2.1.1.4 Procedimiento experimental para la cloración.	44
<b>2.1.2 Difractometría de rayos X de polvos.</b>	<b>46</b>
2.1.2.1 Difracción de rayos X.	46
2.1.2.2 Método de polvos.	48
2.1.2.3 Aplicaciones de la difracción de rayos X en polvos.	50
<b>2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).</b>	<b>52</b>
<b>2.1.4 Determinación de área específica.</b>	<b>53</b>
<b>2.2 Caracterización de los sólidos de partida.</b>	<b>55</b>
2.2.1 Area específica.	56
2.2.2 Distribución de tamaños y morfología de las partículas.	56
2.2.3 Análisis por difracción de rayos X.	58
<b>2.3 Preparación de muestras</b>	<b>59</b>
<b>2.4 Lista de símbolos.</b>	<b>60</b>

<b>2.5 Referencias</b>	<b>61</b>
------------------------	-----------

## SEGUNDA PARTE

### CAPÍTULO 3: SISTEMA TiO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>.

<b>3.1 Resultados previos.</b>	<b>63</b>
3.1.1 Caracterización termogravimétrica de la interacción TiO <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> .	63
3.1.2 La interacción TiO <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> y la relación cuantitativa de fases en el TiO <sub>2</sub> .	64
<b>3.2 Transformaciones de fase en sólidos.</b>	<b>66</b>
3.2.1 Clasificación termodinámica de las transformaciones de fase.	66
3.2.1.1 Transformaciones de fase irreversibles y estabilidad de fa- ses polimórficas.	68
3.2.2 Clasificación estructural de las transformaciones de fase.	69
3.2.2.1 Relaciones estructurales entre fases y topotaxis en trans- formaciones de fase.	71
3.2.3 Cinética de las transformaciones de fase.	71
<b>3.3 Las fases anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub>.</b>	<b>73</b>
3.3.1 Cristalografía.	73
3.3.1.1 Hábitos característicos de la anatasa y rutilo.	73
3.3.1.2 La estructura interna. Celdas unitarias de anatasa y rutilo.	74
3.3.2 Estabilidad termodinámica.	78
3.3.3 La transformación de fase anatasa-rutilo.	79
3.3.3.1 Mecanismo de la transformación.	79
3.3.3.2 Efecto de atmósfera e impurezas sobre la transforma- ción.	81
<b>3.4 Resultados experimentales y su interpretación.</b>	<b>83</b>
3.4.1 Procedimiento experimental.	83
3.4.1.1 TiO <sub>2</sub> de partida.	83
3.4.1.2 Muestras precloradas.	84

3.4.2 Resultados.	84
3.4.2.1 Tratamientos térmicos en aire y Ar sobre TiO <sub>2</sub> de partida.	84
3.4.2.2 Tratamientos térmicos en Ar-Cl <sub>2</sub> sobre el TiO <sub>2</sub> de partida.	84
3.4.2.3 Tratamientos térmicos en Ar y en aire sobre las muestras precloradas.	86
3.4.3 Discusión	90
3.4.3.1 El rol del TiCl <sub>4</sub> (g) en la transformación de fase anatasa- rutilo.	90
3.4.3.2 Efecto del Cl <sub>2</sub> adsorbido sobre la transformación de fase anatasa-rutilo.	92
3.5 Conclusiones.	94
3.6 Notas	95
3.7 Lista de símbolos.	96
3.8 Referencias.	96

## TERCERA PARTE

### CAPÍTULO 4: SISTEMA TiO<sub>2</sub>-C-Cl<sub>2</sub>.

4.1 Consideraciones previas sobre la carbocloración de TiO <sub>2</sub> .	100
4.1.1 Estequiometría de la carbocloración.	100
4.1.2 La carbocloración de TiO <sub>2</sub> y la termogravimetría.	102
4.2 Resultados experimentales y su interpretación.	103
4.2.1 Resultados preliminares: la etapa inicial y la etapa final.	103
4.2.2 La etapa inicial.	107
4.2.2.1 Influencia de la temperatura y el porcentaje de carbono.	107
Corrección por la interacción C-Cl <sub>2</sub> .	111
La energía de activación y el porcentaje de carbono.	115
La energía de activación y la corrección debido a la interac-            ción C-Cl <sub>2</sub> .	119
Contribución de los fenómenos difusionales a los pro- cesos controlantes.	120

4.2.2.2 Efecto del tamaño de la muestra.	124
4.2.2.3 La etapa inicial y la cinética intrínseca.	127
4.2.2.4 La etapa inicial y la posibilidad de control por transferencia de calor.	128
4.2.2.5 La etapa inicial y la transformación de fase anatasa-rutilo.	129
4.2.3 La etapa final.	129
4.2.3.1 La etapa final. Resultados experimentales.	130
El efecto de la temperatura y el porcentaje de carbono.	131
Interferencia de la etapa inicial para la caracterización de la etapa final.	131
Cálculo de la $E_a$ para la etapa final.	141
Dificultades para el estudio de la etapa final	152
4.2.4 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de $\text{TiO}_2$ .	153
4.3 Discusión final.	164
4.3.1 Mecanismo propuesto.	164
4.3.2 La formación de HCl durante la carbocloración.	170
4.3.3 La recombinación de átomos de cloro y la naturaleza del tercer cuerpo.	171
4.4 Conclusiones.	172
4. 5 Notas	174
4.6 Apéndice.	175
Ejemplo de cálculo de resistencias	175
4.7 Lista de símbolos.	178
4.8 Referencias.	179

## **CAPÍTULO 5:**

5.1 El efecto del tamaño de la muestra sobre la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial o rápida.	182
---	-----

5.1.1 El grado de reacción y el tamaño de la muestra.	184
5.1.2 La velocidad de reacción y el tamaño de la muestra.	186
5.1.2.1 La participación de HCl.	186
5.1.2.2 La velocidad de la etapa inicial y la participación simultánea de HCl y Cl.	192
5.1.2.3 Incidencia de la geometría de la muestra.	198
5.1.2.4 La geometría de la muestra y la reproducibilidad de resultados.	201
5.1.2.5 Magnitud de los efectos difusionales en la etapa inicial.	202
5.1.3 Reactividad y temperatura.	211
5.1.3.1 Efecto del tratamiento térmico previo.	212
5.1.3.2 El contenido de OH.	215
5.1.3.3 El contenido de OH y la reactividad.	219
5.2 Conclusiones.	221
5.3 Notas	221
5.4 Lista de símbolos.	223
5.5 Referencias.	224

## RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

## ANEXOS

ANEXO 1:	
Publicaciones relacionadas a este trabajo.	228
ANEXO 2:	
Curriculum Vitae.	241



# INTRODUCCION

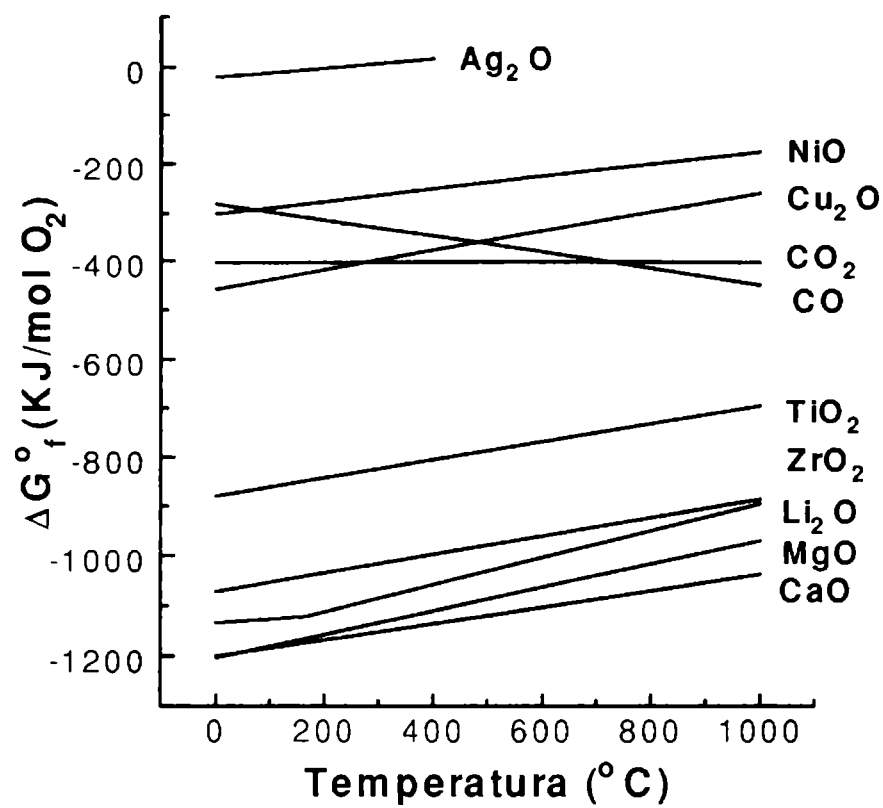
## LA EXTRACCIÓN DE METALES

### I.1 Estabilidad Termodinámica de compuestos minerales.

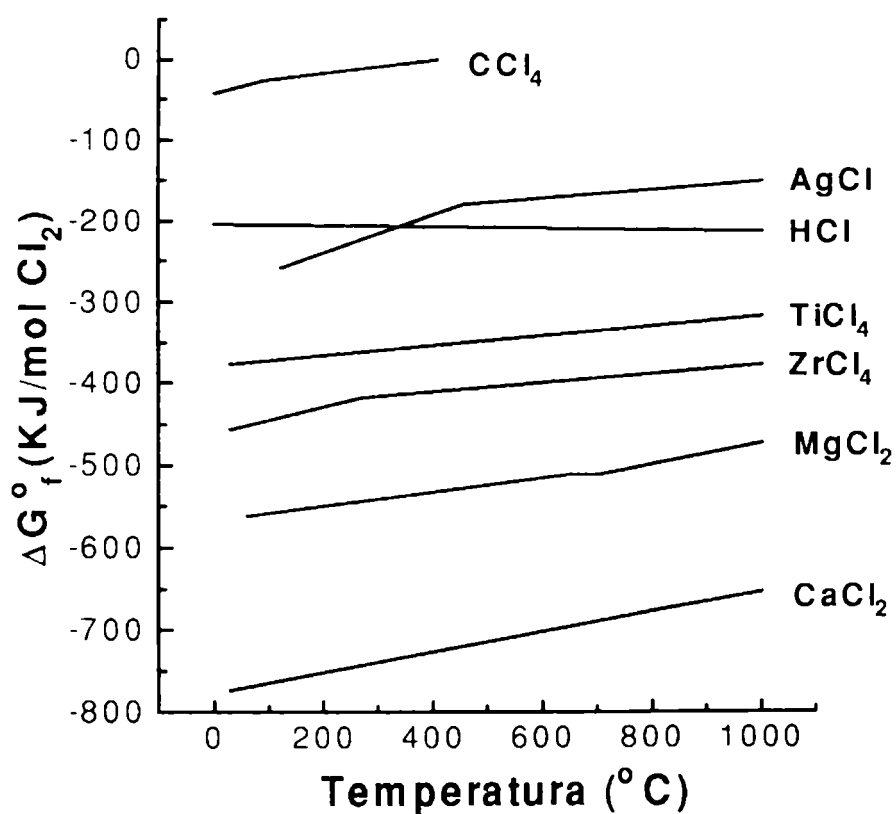
La mayoría de los metales, salvo los menos reactivos como oro, plata, cobre y platino, se encuentran en la naturaleza formando parte de compuestos minerales tales como óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos. El mineral puede ser un compuesto simple o una mezcla de compuestos.

La posibilidad de extracción de metales que no se encuentran como elementos *nativos* depende de la estabilidad termodinámica de sus minerales. La factibilidad de un proceso de extracción de metales puede, entonces, ser evaluada en base a los cambios de energía libre asociados a las reacciones involucradas. Un cambio negativo de la energía libre es indicativo de que la reacción debe ocurrir. Una forma conveniente para comparar cambios de energías libres asociados a distintas reacciones es la gráfica. Un diagrama útil, primeramente propuesto por Ellingham<sup>[1]</sup>, es aquel que muestra la energía libre estándar de formación versus la temperatura para una cierta clase de compuestos. Por ejemplo, la figura I.1 muestra un diagrama de Ellingham para óxidos de varios elementos. Esta gráfica indica la tendencia relativa a la oxidación para los elementos, de modo que provee las bases para evaluar la posibilidad de una separación química mediante una reacción de óxido-reducción. Así, un elemento puede reducir a un óxido a una dada temperatura, siempre que su propio óxido, posea su curva en el diagrama de Ellingham por debajo de la curva del primero. Por ejemplo el carbono a 800 °C y 1 atm de presión puede reducir a óxidos de metales como cobre, níquel o plata. También de la figura I.1 podemos establecer que debajo de 700 °C (temperatura de intersección de las curvas para CO<sub>2</sub> y CO), el CO es mejor agente reductor, mientras que a mayor temperatura es el carbono el mejor reductor.

La extracción de metales a partir de óxidos de gran estabilidad como TiO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub> (que constituyen parte de los minerales abundantes de estos elementos), por un lado, no puede efectuarse en base a una reducción con carbono y, por otro lado, las reducciones con elementos, que de acuerdo con la figura I.1 podrían ser Li, Mg o Ca, presentan la dificultad en la separación posterior de los productos. En este caso se debe recurrir a la obtención de sustancias más fácilmente reducibles que los óxidos. La figura I.2 muestra un diagrama de Ellingham para los cloruros de algunos elementos. La comparación con la figura I.1 permite establecer que para algunos elementos su cloruro es más fácil de reducir que el correspon-



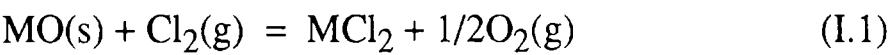
**Figura I.1:** energías libres estándar de formación de óxidos de algunos elementos en función de la temperatura a 1 atm (Diagrama de Ellingham).



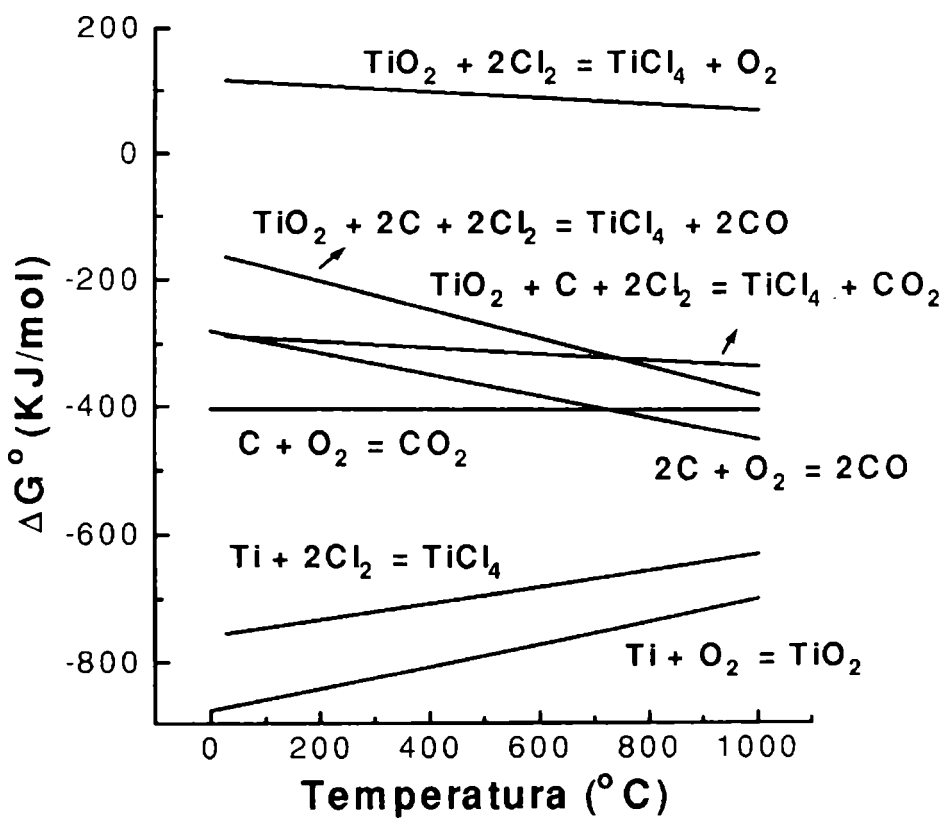
**Figura I.2:** energías libres estándar de formación de cloruros de algunos elementos como función de la temperatura a 1 atm.

diente óxido. No obstante, la posición de la curva para el  $\text{CCl}_4$  muestra claramente que el carbono no es un agente reductor apropiado para cloruros. En cambio, la gran estabilidad del  $\text{MgCl}_2$  explica el empleo de Mg como agente reductor en la producción de esponjas de titanio y zirconio a partir de sus cloruros (proceso Kroll). Está justificada, en este último caso, la necesidad de efectuar previamente un proceso de cloración a los efectos de producir los cloruros de titanio y zirconio.

La obtención de cloruros metálicos a partir de óxidos puede efectuarse, para varios metales, calentando el óxido en Cloro gaseoso. La reacción esquematizada para un metal M bivalente es:

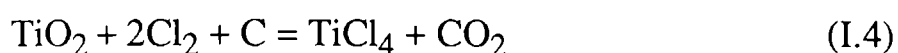
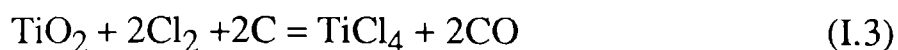


A partir de las curvas de las figuras I.1 y I.2 se puede establecer que esta reacción es termodinámicamente posible, en algún rango de temperaturas, para metales como Mg o Ag. En los casos de metales cuyos óxidos son más estables que sus cloruros, la obtención del cloruro metálico, tal como se desprende de la observación de la ecuación (I.1), requiere bajos potenciales químicos de oxígeno. Ésto puede lograrse mediante el agregado de un reductor, frecuentemente carbono o CO. Por ejemplo, en la figura I.3 se representan las energías libres de formación de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , CO y  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura, en base a las que se



**Figura I.3:** comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura y a 1 atm para la cloración y carbocloración de  $\text{TiO}_2$ .

han trazado también las curvas correspondientes a las reacciones



Se puede observar que la reacción (I.2) es termodinámicamente desfavorable en el rango de temperaturas exhibido, mientras que las reacciones (I.3) y (I.4) son espontáneas, siendo por encima de 700 °C más favorable la reacción (I.3).

## I.2 Termodinámica vs. cinética.

La termodinámica, a través de su segundo principio, establece los criterios para evaluar la espontaneidad de un proceso. Un cambio negativo en la energía libre es indicativo de que el proceso debe ocurrir, ya que posee la fuerza impulsora responsable del fenómeno. Ahora, en la práctica, el proceso ocurre de no mediar alguna restricción. Además, en caso de ausencia de una total restricción, la velocidad con la que se llevará a cabo no puede predecirse en base a la termodinámica.

Tomemos como ejemplo la oxidación del carbono que es una reacción extensamente estudiada desde el punto de vista cinético-químico. Si volvemos a la figura I.3 la termodinámica nos dice que por debajo de 700 °C la oxidación de carbono producirá CO<sub>2</sub>, mientras que por encima de dicha temperatura el producto de reacción será CO.

Se sabe que la combustión de carbono da a todas las temperaturas CO y CO<sub>2</sub> como productos primarios, aunque CO es el producto principal<sup>[2,3]</sup>. Además se observó que la variación de la relación CO/CO<sub>2</sub> con el aumento de temperatura aumenta<sup>[4]</sup>, permanece constante<sup>[5]</sup> o, incluso disminuye<sup>[6]</sup>. Cabe preguntarse, entonces, cuál es el origen de esta discrepancia. Sin entrar en detalle en la explicación del mecanismo de esta reacción, cuyos aspectos no están aún totalmente aclarados, es posible justificar la existencia de resultados mutuamente contradictorios. El mecanismo de formación de los óxidos está asociado a la formación de complejos O-C superficiales. Algunos originarán la desorción de CO y otros la de CO<sub>2</sub>. La formación de los complejos es dependiente del sitio cristalográfico<sup>[7]</sup>. Así por ejemplo el plano basal del grafito es formador de CO mientras que los planos prismáticos generan ambos óxidos. De esta forma, para una misma termodinámica promedio, diferentes aspectos estructurales y morfológicos actuarán en mayor o en menor medida como

restricciones a los diferentes procesos. Este es sólo uno de los aspectos restrictivos asociados con esta reacción, aunque ilustrativo de la necesaria participación de la cinética química como una disciplina complementaria a la termodinámica para la comprensión completa de la dinámica química.

Contrariamente, es posible también que un proceso termodinámicamente desfavorable pueda realizarse en la práctica. Lo expuesto en los párrafos anteriores supone el caso de sistemas cerrados. En el caso de un sistema abierto, es decir aquel que puede intercambiar materia con su medio ambiente, es posible desplazar estados de equilibrio en algún sentido si se extrae uno o más de los reactivos (o productos), tal como está establecido por el principio de LeChatelier. Así, por ejemplo, la reacción (I.2) posee un  $\Delta G^\circ$  positivo en el rango de temperaturas mostrado en la Figura I.3. No obstante a ello, es posible a temperaturas altas desplazar el equilibrio hacia la formación de  $\text{TiCl}_4$  eliminando los productos en base a que su estado de agregación es gas (§ 3.1.1). Obviamente la cinética del proceso dependerá de la velocidad con la que se alcanza el equilibrio, de la velocidad de extracción de los componentes gaseosos y de la composición de equilibrio de la fase gaseosa (§ 3.4.2.3).

### I.3 Referencias.

- [1] Pehlke Robert D., Unit processes of extractive metallurgy. American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, London, Amsterdam, 1973.
- [2] Walker, Jr, P. L., Taylor, R. L., and Ranish, J. M. *Carbon* Vol. 29, No. 3, 411-421(1991).
- [3] Chen, C. J. and Back, M. H. *Carbon*, Vol. 17, 495-503(1979).
- [5] Olander , D. R., Siekhaus, W, Jones R., and Schwarz, J. A., *J. Chem. Phys.* **57**, 408(1972).
- [6] Lewis, W. K., Gilliland E. R., and Paxton, R. R., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1327(1954).
- [7] Walker, Jr, P. L, Rusinko, Jr., F, and Austin, L. G. *Advances in Catalysis*, **3** 133-221(1959)

# PRIMERA PARTE

## CAPITULO 1

### 1.1 Cinética de reacciones heterogéneas.

#### 1.1.1 La ecuación de velocidad.

La velocidad de una reacción química heterogénea se expresa según

$$v = -\frac{1}{a\lambda_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (1.1)$$

en la que  $a$  es el área interfacial,  $\lambda_j$  es el coeficiente estequiométrico del reactivo  $j$  en la ecuación química global y  $n_j$  su número de moles a un tiempo  $t$ . Si definimos el grado de reacción,  $\alpha$ , como

$$\alpha = \frac{|m_{j,t} - m_{j,0}|}{m_{j,0}} \quad (1.2)$$

donde  $m_{j,0}$  y  $m_{j,t}$  son las masas del reactivo  $j$  inicial y al tiempo  $t$  respectivamente, podemos escribir

$$v = \frac{k}{a} \frac{d\alpha}{dt} \quad (1.3)$$

con  $k = m_{j,0}/\lambda_j M_j$  ( $M_j$  es la molécula-gramo de la sustancia  $j$ ). Debido a que el área interfacial no es generalmente susceptible de ser medida *in situ*, de la información experimental es posible extraer el grado de reacción como una función del tiempo, de manera que es frecuente expresar la velocidad de una reacción heterogénea simplemente como  $v = d\alpha/dt$  (esta forma de expresar la velocidad de reacción tiene su origen en estudios de descomposición de sólidos para los que la medida del grado de descomposición es práctica y natural).

Para una reacción sólido-gas, la ecuación o ley de velocidad para  $v$ , empleando la equivalencia (1.3), tiene la siguiente forma

$$v = \frac{k}{a} \frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(P) \quad (1.4)$$

donde  $K(T)$  es la función de la temperatura, expresada mediante la ecuación de Arrhenius,  $K(T) = A \exp(-Ea/RT)$  y  $F(P)$  es una función de la presión. De la ecuación (1.4) se deriva

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{a}{k} K(T) F(P) \quad (1.5)$$

de manera que  $v$  va a estar afectada por los eventuales cambios del área interfacial durante el transcurso de la reacción. Estos cambios, para el caso de una reacción sólido-gas están relacionados con la variación del área del sólido. Aunque muchos de los autores mencionan que la velocidad de un proceso heterogéneo expresado en términos de  $v$  depende de los factores incluidos explícitamente en la expresión (1.5), no se hace, en general, hincapié en el detalle de que podría haber una dependencia con el tamaño de la muestra<sup>[1]</sup>. Por ejemplo para el caso de la reacción de un gas con un sólido esférico no poroso para dar productos gaseosos, el área del sólido es

$$a = \left( \frac{36\pi}{\rho^2} \right)^{1/3} m^{2/3} \quad (1.6)$$

donde  $m$  y  $\rho$  son la masa y la densidad respectivamente. Teniendo en cuenta que el sólido se consume, a partir de la ecuación (1.2) podemos escribir (prescindiendo del subíndice  $j$ ) la masa a un dado tiempo como  $m = m_0(1-\alpha)$ , lo cual reemplazado en (1.6) da

$$a = \left( \frac{36\pi}{\rho^2} \right)^{1/3} m_0^{2/3} (1-\alpha)^{2/3} \quad (1.7)$$

Finalmente, reemplazando (1.7) en (1.5) obtenemos

$$\begin{aligned} v = \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{1}{k} \left( \frac{36\pi}{\rho^2} \right)^{1/3} m_0^{2/3} (1-\alpha)^{2/3} K(T) F(P) \\ &= \left( \frac{36\pi}{\rho^2} \right)^{1/3} \frac{\lambda M}{m_0^{1/3}} (1-\alpha)^{2/3} K(T) F(P) \end{aligned} \quad (1.8)$$

ecuación de la que se puede apreciar la dependencia explícita con la masa inicial del sólido.



Podemos extender estos razonamientos al caso de un reactivo sólido en polvo, teniendo en cuenta que éste estará constituido por un conjunto de partículas. La ecuación (1.8) está expresando que la reactividad de un sólido esférico depende de su área específica (proporcional a  $m_0^{-1/3}$ ). El área específica de varias partículas de igual radio es igual a la de una sola de ellas, por lo tanto para un sistema de muchas partículas esféricas de igual tamaño inicial, la reactividad es proporcional  $\mu_0^{-1/3}$ , donde  $\mu_0$  es la masa de una partícula. En este caso, entonces, la velocidad del sistema, suponiendo que todas las partículas están en contacto con el reactivo gaseoso, no dependerá de la masa total inicial ni de la geometría del sistema. Si la muestra sólida está compuesta por partículas esféricas de diferente tamaño, la velocidad de reacción será proporcional a  $\int \mathcal{F}(\mu_0) \mu_0^{-1/3} d\mu_0$ , donde  $\mathcal{F}(\mu_0)$  es la función de distribución de masas y los límites de la integración son la masa más pequeña y la masa más grande.

Generalmente, la ecuación de velocidad (para  $v$ ) de un proceso isotérmico sólido-gas suele escribirse, suponiendo separabilidad de variables, en la forma

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(P)G(\alpha) \quad (1.9)$$

donde  $G(\alpha)$  es una función del grado de reacción. Por comparación con la ecuación (1.8) el factor pre-exponencial  $A$  de la función  $K(T)$  incluiría adicionalmente las constantes características del sistema particular, entre las que estaría, su masa inicial, para un sólido no poroso<sup>[1]</sup> o, para un polvo, la masa promedio de una partícula.

La ecuación (1.9) permite expresar por separado, para los casos en que es aplicable, el efecto de la temperatura, de las características de la fase gaseosa y de las propiedades del sólido. Se supone que la función  $G(\alpha)$  contiene la información referente a la fase sólida y su funcionalidad con  $\alpha$  es la manifestación de la evolución del sólido durante la reacción. Los modelos para  $G(\alpha)$ , consideran los cambios geométricos que sufre el sólido, tal es el caso de procesos que ocurren en la interfase con reducción continua de las dimensiones del sólido (reacciones topoquímicas)<sup>[2]</sup>, procesos de nucleación y crecimiento<sup>[3]</sup>, sinterizado y evolución de porosidad<sup>[4]</sup>, etc. La tabla 1.1 muestra algunos modelos para  $G(\alpha)$ . Con frecuencia la función  $G(\alpha)$  es expresada en la forma (de carácter semiempírico)  $G(\alpha) = (1-\alpha)^n$  a fin de ajustar datos experimentales. En este caso el parámetro  $n$  suele denominarse orden aunque su significado, en comparación con aquel derivado de la cinética homogénea, es solamente formal (un ajuste con  $n = 1$  no podría interpretarse como un fenómeno unimolecular para el caso de reacciones complejas).

**Tabla 1.1:** algunos modelos para  $G(\alpha)$

$(1-\alpha)^{1/2}$	cilindro contráctil
$(1-\alpha)^{2/3}$	esfera contráctil
$(1-\alpha)$	nucleación al azar
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha) ]^{2/3}$	nucleación de 1er orden, crecimiento 2-D
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha) ]^{3/4}$	nucleación de 1er orden, crecimiento 3-D

Es obvio que el cumplimiento de la ecuación cinética (1.9) implica, en caso de querer determinar la forma de cada una de las funciones, el diseño adecuado de los experimentos a fin de poder efectuar la correspondiente separación de los efectos.

**1.1.2 Mecanismos de reacción.**

El proceso global asociado a una reacción sólido-gas involucra una serie de etapas, tanto de carácter químico como de naturaleza física. Para el caso de un sólido poroso y para una reacción del tipo



dichas etapas se pueden enumerar según

- 1) Difusión de B(g) desde la fase gaseosa hacia A(s).
- 2) Difusión de B(g) hacia la superficie de A(s) entre los poros.
- 3) Adsorción de B(g) sobre la superficie de las partículas de A(s).
- 4) Reacción química superficial entre B(g) y A(s) para formar C(g).
- 5) Desorción de C(g).
- 6) Difusión de C(g) hacia la fase gaseosa entre los poros.
- 7) Difusión de C(g) en la fase gaseosa.

A su vez, las etapas 3 a 5 no necesariamente serán procesos elementales sino que poseerán sus respectivos mecanismos cuya combinación dará como resultado un mecanismo global *intrínseco* el cual lleva asociado los parámetros cinético-químicos.

En el presente trabajo, el sólido está constituido por una mezcla de polvos, de manera que los poros de la muestra son los espacios interpartículas. En lo sucesivo hablaremos de ambos de manera indistinta.

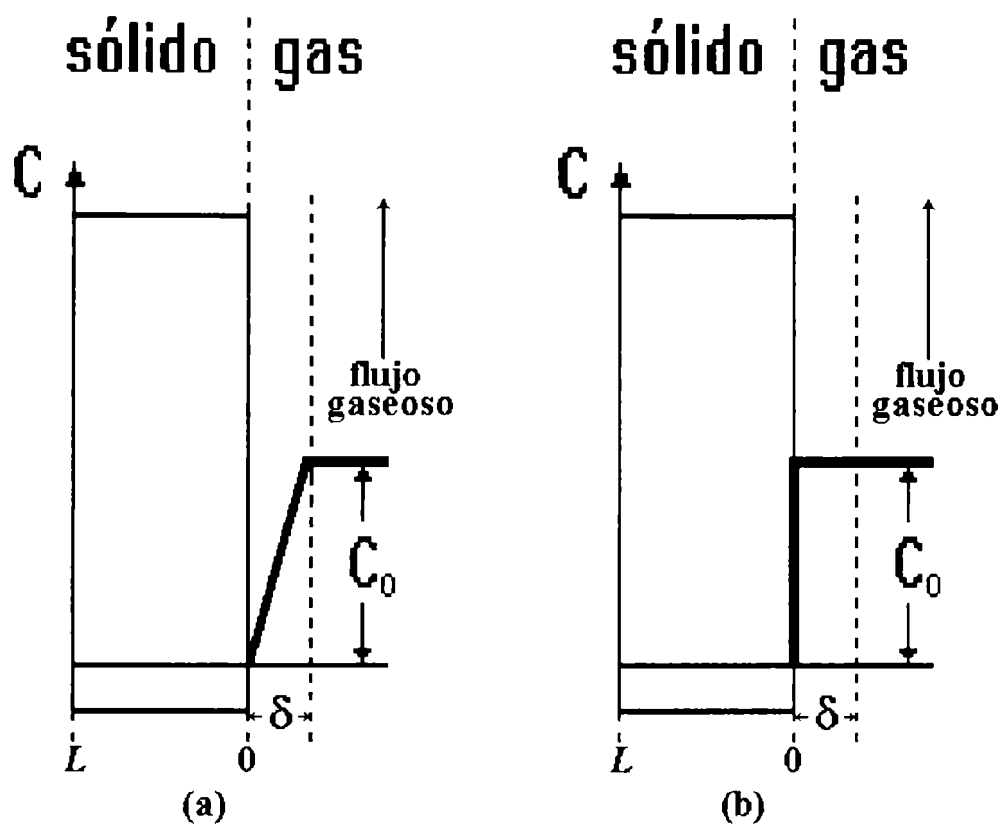
### 1.1.3 Procesos controlantes.

Dado un proceso sólido-gas como el descrito en § 1.1.2, la velocidad global dependerá de la velocidad de una o más de las etapas 1 a 7.

La mayoría de los modelos que se aplican a las reacciones sólido-gas consideran un reactivo sólido no poroso, aun cuando éste pueda tener una considerable porosidad<sup>[5]</sup>. De esta forma se considera que la reacción tiene lugar en una zona bien definida que es la interfase externa gas-sólido. Para reacciones del tipo (1.10), ésto significa que el sólido se consume uniformemente de afuera hacia adentro. Consideraciones geométricas adicionales llevan a las expresiones de  $G(\alpha)$ , algunas de las cuales figuran en la tabla 1.1.

Para los modelos de reactivo sólido *no poroso*, se suele plantear dos casos límites de control de la reacción: *control difusional*, en el que la difusión del reactivo gaseoso en el gas y hacia la interfase de reacción es el proceso más lento, y *control químico*, para el que la interfase de reacción es abastecida de gas reactivo a un ritmo mayor que su velocidad de consumo debido al proceso químico. En la figura 1.1 se representan esquemáticamente los perfiles de concentración del reactivo gaseoso en ambos casos. Aquí el proceso difusional y el químico son *consecutivos*, de modo que la velocidad del proceso global es la correspondiente al proceso más lento y para un estado estacionario de *control mixto* la velocidad de ambos procesos son iguales entre sí y a la velocidad global.

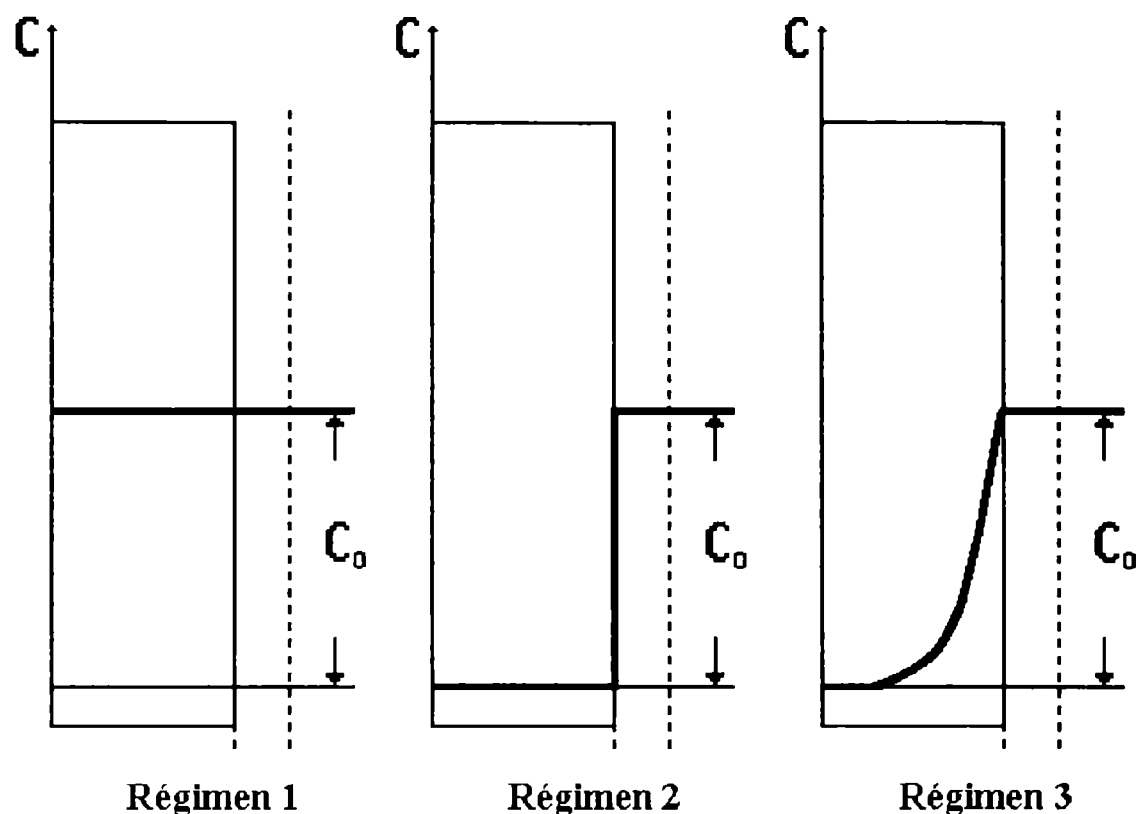
Si consideramos un reactivo sólido *poroso* la reacción no sólo se produce en la superficie externa del sólido sino también en su interior. En tal caso, el proceso de difusión del gas en el interior del sólido<sup>[Nota 1]</sup> a través de los poros (o espacios interpartículas) tiene un rol importante. Aquí los diferentes regímenes controlantes involucran situaciones físicas diferentes a las del caso de reactivo sólido no poroso. Consideraremos esas situaciones físicas para tres casos para los que vamos a suponer que la difusión del reactivo gaseoso en el seno de la fase gaseosa es lo suficientemente rápida como para que el mismo no se agote en la superficie externa del sólido:



**Figura 1.1:** perfiles de concentración de reactivo gaseoso para la reacción de sólido no poroso en condiciones de control difusional (a) y químico (b).  $C_0$  representa la concentración en el seno del gas,  $\delta$  es el espesor de la capa límite (ver apéndice 2) y  $L$  es la profundidad del sólido.

Régimen 1: si los poros son suficientemente grandes como para que la difusión del reactivo gaseoso en el sólido sea rápida y su concentración sea la misma en toda la muestra, podría establecerse un control químico. En este caso el sólido se consume uniformemente en todas sus partes.

Régimen 2: si la porosidad ofrece una gran resistencia a la difusión, de manera que, en relación a ésta, los procesos químicos resulten extremadamente rápidos, la reacción se producirá en una delgada capa adyacente a la superficie externa del reactivo sólido con una velocidad correspondiente a la difusión del reactivo gaseoso en esa porción de sólido. La concentración del reactivo gaseoso en zonas más internas del sólido es cero y éste se consume, tal como en el caso de sólido no poroso, contrayéndose continuamente. El sistema está bajo control difusional en los poros.



**Figura 1.2:** perfiles de concentración de reactivo gaseoso para la reacción de un sólido poroso en condiciones de control químico (régimen 1), control difusional (régimen 2) y control mixto (régimen 3). Ver figura 1.1 para la definición de cantidades.

Régimen 3: para un caso intermedio a los anteriores, podemos imaginar que el reactivo gaseoso difunde y tiende a agotarse en zonas internas del sólido. La mayor parte del consumo de reactivo sólido se produce en zonas cercanas al exterior bajo control químico. En sectores más internos la reacción se produce (más lentamente) bajo control difusional. El proceso de reacción global está bajo un control mixto, como una superposición de fenómenos *paralelos* en las zonas del sólido mencionadas. De aquí que la velocidad global sea la suma de las velocidades. Si bien la zona de reacción es difusa, el sólido prácticamente puede consumirse de afuera hacia adentro debido a que en sectores exteriores la velocidad es mayor. La figura 1.2 da una idea de como podrían ser los perfiles de concentración para los tres regímenes.

El hecho de que para los regímenes 2 y 3 el sólido pueda consumirse reduciendo sus dimensiones continuamente, justifica, a pesar de la diferente naturaleza física, cierto éxito en la aplicación a sistemas porosos de los modelos derivados para sólidos no porosos<sup>[5]</sup>.

## La importancia relativa de los procesos de transferencia de masa.

En el caso que una reacción química se halle fuera de control químico, para definir si se halla bajo control difusional en la fase gaseosa y/o en los espacios interpartícula de la muestra sólida, se suele estudiar el efecto del caudal de gas y el tamaño de la muestra sobre la velocidad de la reacción<sup>[2, 5]</sup>.

Si el régimen controlante de la reacción posee una alta componente difusional del gas en el sólido, se debe observar una disminución de la velocidad global con el aumento del tamaño de la muestra, debido a que el gradiente de presión, al que es proporcional la velocidad de difusión, disminuye con la profundidad de lecho de sólido reactivo (ecuación (8). Apéndice 2).

Por otro lado, se acepta universalmente que cuando la velocidad aumenta con el aumento del caudal de gas (o viceversa), la etapa limitante es la difusión del reactivo gaseoso en la capa límite de la interfase sólido-gas. No obstante, hay una objeción a este razonamiento<sup>[6]</sup> que establece que la independencia de la velocidad de reacción con el caudal gaseoso puede no ser indicativo de la ausencia de control difusional en el gas y sí puede indicar que no hay agotamiento de reactivo gaseoso en la zona externa de la capa límite (Apéndice 2). En el apéndice 2 se presentan expresiones de velocidad de reacción para diferentes tipos de control difusional. Vamos a resumir a continuación los conceptos más importantes. En condiciones de control por transferencia de masa, la velocidad de reacción, en moles de reactivo gaseoso consumidos en la unidad de tiempo, se puede expresar según

$$v = \frac{0,5(p_G - p_I)}{\Omega} \quad (1.11)$$

donde  $p_G$  y  $p_I$  son las presiones parciales del reactivo gaseoso en el seno del gas y en el interior del sólido respectivamente y  $\Omega$  representa la resistencia asociada a la reacción. La resistencia  $\Omega$  puede verse como la suma de tres componentes

$$\Omega = \frac{RT}{\pi r^2 \gamma} + \frac{RTL}{\pi r^2 D_{ef}} + \frac{p_G}{\phi} \quad (1.12)$$

en la que  $r$ , para nuestros experimentos (Capítulo 2) es el radio de la boca del crisol,  $\gamma$  es el coeficiente de transferencia en la capa límite,  $L$  es la profundidad de muestra sólida,  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en el interior del sólido y  $\phi$  es el flujo molar de gas en las proximidades del sólido. Los primeros dos términos de  $\Omega$  se refieren,

respectivamente, a la difusión del reactivo gaseoso en el gas y en el interior del sólido y el tercer término da cuenta del efecto de agotamiento de reactivo gaseoso ya mencionado.

Por otro lado, además de la transferencia de masa interna, existe la posibilidad del efecto de las etapas químicas sobre la velocidad global de la reacción, en cuyo caso  $\Omega$  deberá incluir una resistencia de tipo químico (Apéndice 1). Teniendo en cuenta todos los tipos de resistencias planteados podemos expresar la resistencia global  $\Omega = \Omega_I + \Omega_E$ , es decir la suma de una resistencia "interna" (química y difusional en los poros del sólido<sup>[Nota 2]</sup> y una resistencia "externa" (difusión en la capa límite del gas y agotamiento).

### 1.1.4 Cálculo de los parámetros cinéticos.

A partir de la ecuación (1.9), aun sin conocer la forma explícita de las funciones  $G(a)$  y  $F(P)$ , es posible calcular la energía de activación<sup>[7]</sup>. Para ello expresamos

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{G(\alpha)} = \int_0^t K(T) F(P) dt$$

$$g(\alpha) = [A \exp(-Ea / RT)] F(P) t$$

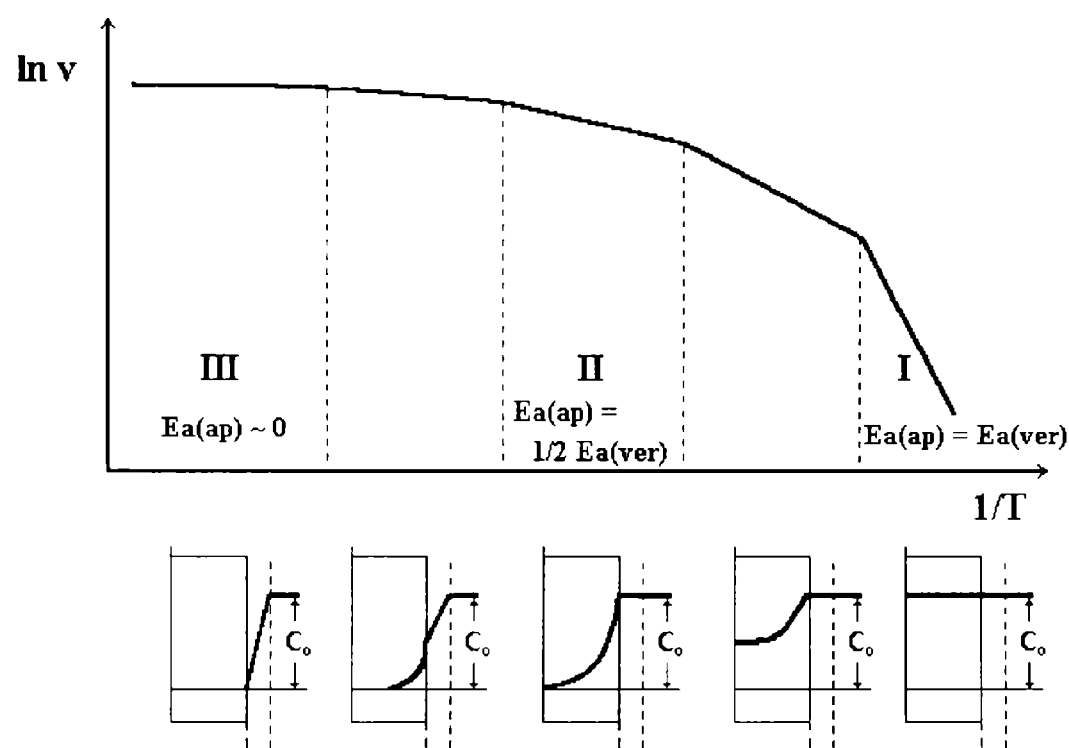
y luego, tomando logaritmos en ambos miembros y reordenando

$$\ln t = \ln \left( \frac{g(\alpha)}{A F(P)} \right) + \frac{Ea}{RT} \quad (1.13)$$

Si se efectúan experiencias a presión y, eventualmente, masa inicial de sólido constantes (§ 1.1.1) la ecuación (1.13) permite calcular la energía de activación midiendo a diferentes temperaturas el tiempo que transcurre para alcanzar el mismo grado de reacción. Una utilidad de este método consiste en la determinación de cambios de mecanismos o etapas controlantes a medida que transcurre la reacción, en base a cambios en la energía de activación.

En la determinación experimental de los parámetros cinéticos intrínsecos es muy importante asegurar que las mediciones se lleven a cabo bajo control químico. Los efectos de difusión en el gas pueden minimizarse utilizando flujos de gas suficientemente altos, y la influencia de la difusión del gas en el sólido tiende a eliminarse minimizando el tamaño de las muestras sólidas. Esto no siempre es posible de lograr, por lo cual, de ser el caso, los parámetros cinéticos no poseen un significado químico verdadero (ver apéndice 1). Por ejemplo, la energía de activación global puede ser diferente según el rango de temperaturas.

Esto se debe a que a medida que se varía la temperatura pueden operar diferentes procesos controlantes, como los ya mencionados. La figura 1.3<sup>[5]</sup> es una gráfica hipotética del logaritmo natural de la velocidad de reacción de un sólido poroso en función de la inversa de la temperatura absoluta. Si aceptamos una dependencia tipo Arrhenius para la constante de velocidad global, la pendiente de la curva en cada punto es la energía de activación en unidades de  $R$ .



**Figura 1.3:** relación entre la energía de activación aparente ( $Ea(ap)$ ) y la energía de activación verdadera ( $Ea(ver)$ ) para distintos rangos de temperatura en los que operan distintos regímenes controlantes.

En la figura 1.3 se diferencian tres rangos: a bajas temperaturas, para las que la reactividad intrínseca del sólido es baja, las moléculas del reactivo gaseoso que penetran por entre los poros del sólido tienen una alta probabilidad de difundir en profundidad y, finalmente reaccionar en la interfase sólido-gas de los poros (rango I). La concentración de reactivo gaseoso es esencialmente uniforme a través del sólido e igual a la concentración en la fase gaseosa externa. La velocidad global está controlada por la reacción química intrínseca. La energía de activación coincide con el valor intrínseco. Como la concentración de reactivo gaseoso es uniforme en todo el sistema la reacción ocurre uniformemente en todas las partes del sólido.

A temperaturas mayores, donde la reactividad del sólido es mayor, la probabilidad de que una molécula de reactivo gaseoso difunda en el interior del sólido es menor. La mayor parte de la reacción se produce en una zona próxima a la superficie externa del sólido (rango



II). La difusión dentro de los poros limita la velocidad global pero no la "controla" ya que tanto el proceso químico intrínseco como la difusión en los poros ejerce influencia sobre la evolución de la reacción (control mixto). De esta manera, aun en esta situación, el incremento de la reactividad del sólido por un aumento de la temperatura, produce un aumento de la velocidad global. La variación de la velocidad de difusión con la temperatura es normalmente muy pequeño (comparado con los fenómenos químicos) de modo que la variación de la velocidad global debido a la difusión es pequeña. En el rango II, los valores medidos de la energía de activación no coinciden con los valores intrínsecos. La derivación de las ecuaciones<sup>[5]</sup> da como resultado que la velocidad del proceso global es proporcional a  $(Defk)^{1/2}$  ( $Def$  es el coeficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en el sólido (ecuación (7), apéndice 2) y  $k$  es la constante de velocidad); de aquí que la energía de activación aparente ( $Ea(ap)$ ) es igual a la mitad de la energía de activación verdadera ( $Ea(ver)$ ). En este rango la reacción transcurre con disminución de las dimensiones externas del sólido, a la vez que las zonas internas del mismo permanecen prácticamente inalteradas hasta el final de la reacción.

A muy altas temperaturas, la reactividad del sólido será suficientemente alta como para que las moléculas de reactivo gaseoso no alcancen a difundir hacia su interior debido a la reacción con la superficie externa (rango III). En este caso la concentración de gas reactivo en la superficie externa del sólido tiende a cero y el proceso global está controlado por la difusión externa del reactivo gaseoso a dicha superficie. De esta forma, la energía de activación aparente es baja. En el rango III, la reacción transcurre totalmente en la superficie externa del sólido.

Dado que en la literatura especializada no se hace demasiado hincapié en lo que se quiere significar cuando se habla de control químico, difusional o mixto en medios porosos, creemos conveniente adoptar un criterio para lograr una descripción lo más clara posible en base a la "jerga" comúnmente utilizada. Tomemos como punto de discusión las condiciones experimentales relacionadas con el control mixto (químico-difusional en los poros). Esta situación la habíamos descrito (régimen 3 en la figura 1.2 o rango II en la figura 1.3) imaginando dos zonas de reacción en el sólido. Una zona se halla cercana a la interfase sólido-gas, y en ella la reacción transcurre controlada por la reacción química, ya que la difusión del reactivo gaseoso en esa porción de sólido es suficientemente rápida como para que haya en todo momento reactivo disponible. Llamemos a ésta zona Q. En la otra zona, más hacia el interior del sólido, la difusión del gas es el proceso más lento, por lo que la reacción ocurrirá a la velocidad de difusión. Llamemos a ésta zona D. Si bien el pasaje de Q a D es gradual o difuso, podemos suponer la existencia de una "interfase" que las separa abruptamente, al sólo efecto de lograr una imagen que permita establecer diferentes situaciones físicas. En las figuras 1.2 y 1.3 esta interfase podría representarse por una línea vertical (I), a la derecha de la cual está la zona Q y a la izquierda la zona D. A medida que el proceso controlante pasa de

difusional a químico, I se desplazará de derecha a izquierda. En el caso de control difusional puro, la interfase coincide con la superficie externa del sólido y todo su volumen es zona D. En el caso de control químico puro, I se ubicará en la zona más profunda de manera que todo el sólido es zona Q. Cuando se establece que una reacción se halla bajo control difusional en los poros no se quiere significar que el sólido se comporta como zona D sino que la zona D es mucho mayor que la zona Q. Es decir, I se hallará muy cercana a la superficie externa del sólido. Por otro lado, si decimos que una reacción está bajo control químico, queremos significar que I está cercana a la zona más profunda del sólido. Dicho de otro modo, *control difusional* significa "una gran componente difusional" y *control químico* debe interpretarse como "una gran componente química"[Nota 2]. En el caso en que las dimensiones de Q y D sean del mismo orden[Nota 3], estaremos en la situación de control mixto.

Obviamente, no hay forma de definir cuánto es "muy cercano" al referirnos a la posición de I (ni siquiera en el caso en que I tenga existencia real y sea susceptible de medirse). No obstante podríamos establecer un criterio para esos límites en base a valores de  $E_a$  (ver figura 1.3) ya que hay una relación entre estos valores y la posición de I. Si tomamos como referencia la investigación realizada sobre  $ZrO_2$  (§1.2.3), podríamos establecer que para  $E_a$  menor que 10 Kcal/mol hay control difusional (I muy cercano a la superficie externa), para  $E_a$  mayor que 10 Kcal/mol y menor a 20 Kcal/mol habrá un control mixto y para  $E_a$  mayor que 20 Kcal/mol significa que el control es químico (I muy cercano a la parte más profunda). Estos límites no pretenden ser absolutos, sólo tienen carácter orientativo y, naturalmente, pueden ser objetados para otros sistemas. Por ejemplo, Habashi<sup>[8]</sup> considera, teniendo en cuenta que los coeficientes de difusión gaseosos son poco dependientes de la temperatura, los siguientes rangos: control difusional 1-3 Kcal/mol; control mixto 5-8 Kcal/mol y control químico > 10 Kcal/mol. Obviamente, no obstante a cualquier criterio de esta naturaleza, la determinación del tipo de proceso controlante se debe realizar analizando un contexto más completo de observaciones tal como fue realizado para  $ZrO_2$ <sup>[9]</sup>.

## 1.2 Conocimiento previo sobre carbocloración de $ZrO_2$ y óxidos en general<sup>[9]</sup>.

El estudio de la carbocloración de  $ZrO_2$  llevado a cabo por Pasquevich en su tesis doctoral<sup>[9]</sup> involucró, dada la complejidad del fenómeno, la investigación de interacciones parciales, a saber: la interacción  $ZrO_2-Cl_2$  y la interacción  $C-Cl_2$ . En los párrafos siguientes, se resumirán los resultados por él obtenidos ya que, por un lado, constituyen un avance en el conocimiento de las carbocloraciones y, por otro lado, son el punto de partida de las investigaciones presentadas en este trabajo. También se hará referencia oportunamente al trabajo de otros autores.

### 1.2.1 Interacción $\text{ZrO}_2\text{-Cl}_2$ .

Es sabido que el cloro no reacciona con  $\text{ZrO}_2$  a temperaturas inferiores a 1000 °C. No obstante, Pasquevich investigó la interacción  $\text{ZrO}_2\text{-Cl}_2$  y determinó que el cloro gaseoso tiene un efecto marcado sobre la transformación de fase tetragonal a monoclínica en dicho óxido.

El  $\text{ZrO}_2$  presenta tres formas cristalinas: monoclínica (*m*), tetragonal (*t*) y cúbica (*c*). La fase estable a temperatura ambiente es la monoclínica, mientras que a temperaturas en el rango 900-1250 °C transforma martensíticamente (§ 3.2.3) a la forma tetragonal. La fase cúbica es una fase de alta temperatura (mayor a 2400 °C). Si bien la fase tetragonal no puede ser obtenida a temperatura ambiente por templado, es posible su existencia metaestable por debajo de su rango de existencia. estable. Los procedimientos de obtención de fase tetragonal a temperaturas bajas involucran la descomposición térmica de sales e hidróxidos de circonio, molienda de fase monoclínica, etc. La fase tetragonal así obtenida permanece hasta temperaturas entre 400 a 500 °C a partir de las cuales (y por debajo de la temperatura de la transición  $m \rightarrow t$ ) transforma irreversiblemente a la fase monoclínica. Si bien aún no hay una explicación completa del origen de esta metaestabilidad, un posible motivo está relacionado con la existencia de tensiones internas. La transformación  $t \rightarrow m$  involucra un aumento del volumen específico, de aquí que partículas de fase tetragonal dispersas en una matriz monoclínica podrían ser retenidas por un efecto de presión interna. La anulación de dicha presión provocaría su transformación que, de acuerdo con su carácter martensítico, debería ocurrir instantáneamente. No obstante diversos investigadores han observado la producción de esta transformación lentamente, lo cual refleja la velocidad de relajación de las restricciones (no necesariamente tensiones internas) al proceso de transformación. Es decir, si imaginamos un estado inicial donde cada grano cristalográfico posee la composición de fases antes indicada, cada grano que transforma a 100 % de *m* lo hace instantáneamente. La velocidad de transformación global es proporcional a la cantidad de granos que transforman por unidad de tiempo.

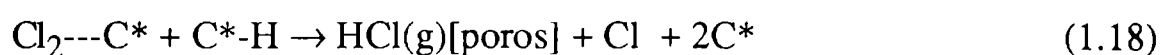
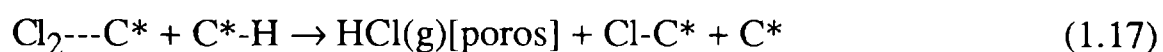
Pasquevich<sup>[9, 10]</sup> realizó el estudio del efecto del cloro gaseoso en la transformación  $t \rightarrow m$ . Contó para ello con  $\text{ZrO}_2$  cuya composición inicial fue 54% *m* - 46% *t*. En base a tratamientos térmicos efectuados en atmósferas de Ar y Ar- $\text{Cl}_2$  pudo establecer que el cloro ejerce un efecto acelerador sobre la transformación. Además del seguimiento del porcentaje de transformación, también estudió los cambios morfológicos asociados. Mediciones efectuadas utilizando microscopía electrónica de transmisión y barrido le permitieron establecer que a la transformación estaba asociada la disgregación de las partículas de  $\text{ZrO}_2$ , la cual es más marcada en presencia de cloro. Esta observación, entre otras, sugirieron que el cloro acelera la transformación por relajación de tensiones mediante corrosión por borde de grano.

### 1.2.2 Interacción C-Cl<sub>2</sub>.

La investigación realizada por Pasquevich tuvo la motivación en el hecho de que varios autores han indicado que las reacciones de carbocloración transcurrirían a través de intermediarios gaseosos originados en la interacción entre el cloro y el carbono. Si bien el cloro no reacciona con el carbono para formar compuestos del tipo C<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub><sup>[11]</sup>, se sabe que existe una interacción compleja, la cual puede involucrar muchos fenómenos. El carbono utilizado en dicho estudio es el mismo que el utilizado en el presente trabajo y sus características son descriptas en el capítulo 2. Las mediciones termogravimétricas mostraron que la interacción se caracteriza por la ganancia de masa. El detallado estudio de estas mediciones confirmaron la naturaleza compleja de la interacción. Esto se evidencia través de un "efecto anómalo de la masa del carbono"<sup>[9, 12]</sup> el cual puso de manifiesto que la velocidad de ganancia de masa ( $v$ ) y la ganancia relativa máxima de masa ( $q_m$ ) aumentan con la masa de carbono. Ésto contrasta con el comportamiento esperado para un fenómeno simple de adsorción en polvos, en los cuales la difusión en los espacios interpartícula (o poros para materiales porosos)<sup>[13]</sup> conduce a que la velocidad de adsorción disminuya con la masa del sólido y que  $q_m$  sea independiente de la cantidad de adsorbente.

Si bien algunos comportamientos (por ejemplo al disminuir  $T$  disminuye  $v$  y aumenta  $q_m$ ) mostraron las características propias de fenómenos de quimisorción, evidentemente la ganancia de masa en la interacción Cl<sub>2</sub>-C no pudo atribuirse a un simple fenómeno de adsorción. La dependencia de  $q_m$  (supuesto como valor de equilibrio) con la presión parcial de cloro no fue posible de ajustar con una única isoterma. La baja energía de activación calculada para ganancias de masa pequeñas (3,5 Kcal/mol) sugirió la posibilidad de un control difusional. El cálculo de la  $E_a$  para ganancias de masa altas arrojó valores negativos, lo cual fue indicio de que el proceso es superposición de dos o más fenómenos, por lo que una estimación de una  $E_a$  no puede realizarse en base a modelos de procesos simples.

Los experimentos de espectrometría de masa de haz modulado<sup>[14]</sup> permitieron establecer que una de las características de la interacción Cl<sub>2</sub>-C a alta temperatura fue la formación de radicales cloro por disociación de moléculas de cloro sobre la superficie de carbono. Una manifestación adicional, y muy importante, la constituyó la formación de HCl por reacción entre el Cl<sub>2</sub> y los hidrógenos quimienlazados, los cuales están siempre presentes, aún en carbonos de alta pureza<sup>[15]</sup>. La inclusión de la formación de HCl y su posterior adsorción sobre la superficie de las partículas de carbono, como parte del fenómeno global, le permitieron a Pasquevich<sup>[9, 12]</sup> lograr una interpretación de los comportamientos "anómalos" antes descriptos, mediante la proposición del siguiente mecanismo el cual dio un buen ajuste de los resultados experimentales:

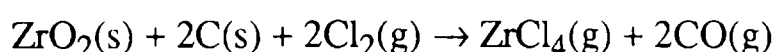


Las ecuaciones (1.14) y (1.21) representan etapas de difusión en los poros de la muestra de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HCl}$ , respectivamente. La ecuación (1.15) indica la formación de una especie adsorbida ( $\text{C}^*$  representa un sitio superficial en el carbono). Las ecuaciones (1.16) a (1.18) señalan que la formación de  $\text{HCl}$  ocurre por reacción del  $\text{Cl}_2$  adsorbido con los hidrógenos quimienlazados. La ecuación (1.19) representa la adsorción de  $\text{HCl}$ .

Es importante destacar que, de las etapas propuestas para el mecanismo de la interacción  $\text{C-Cl}_2$ , solamente las (1.17), (1.19) y (1.20) involucran un cambio de masa, por lo cual podrán ser detectadas termogravimétricamente. El resto de las etapas no llevan asociadas cambios de masa, tales como las (1.14) y (1.21) o el cambio de masa es inferior a la sensibilidad del sistema termogravimétrico (ver capítulo 2), como ocurre para las etapas (1.15), (1.16) y (1.18).

### 1.2.3 Carbocloración de $\text{ZrO}_2$ .

Según fue comentado en la introducción, ciertos óxidos, particularmente estables, sólo pueden ser clorados en presencia de un reductor, como por ejemplo el carbono. La estequiometría de la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  a altas temperaturas está bien representada por la reacción (ver capítulo 4)



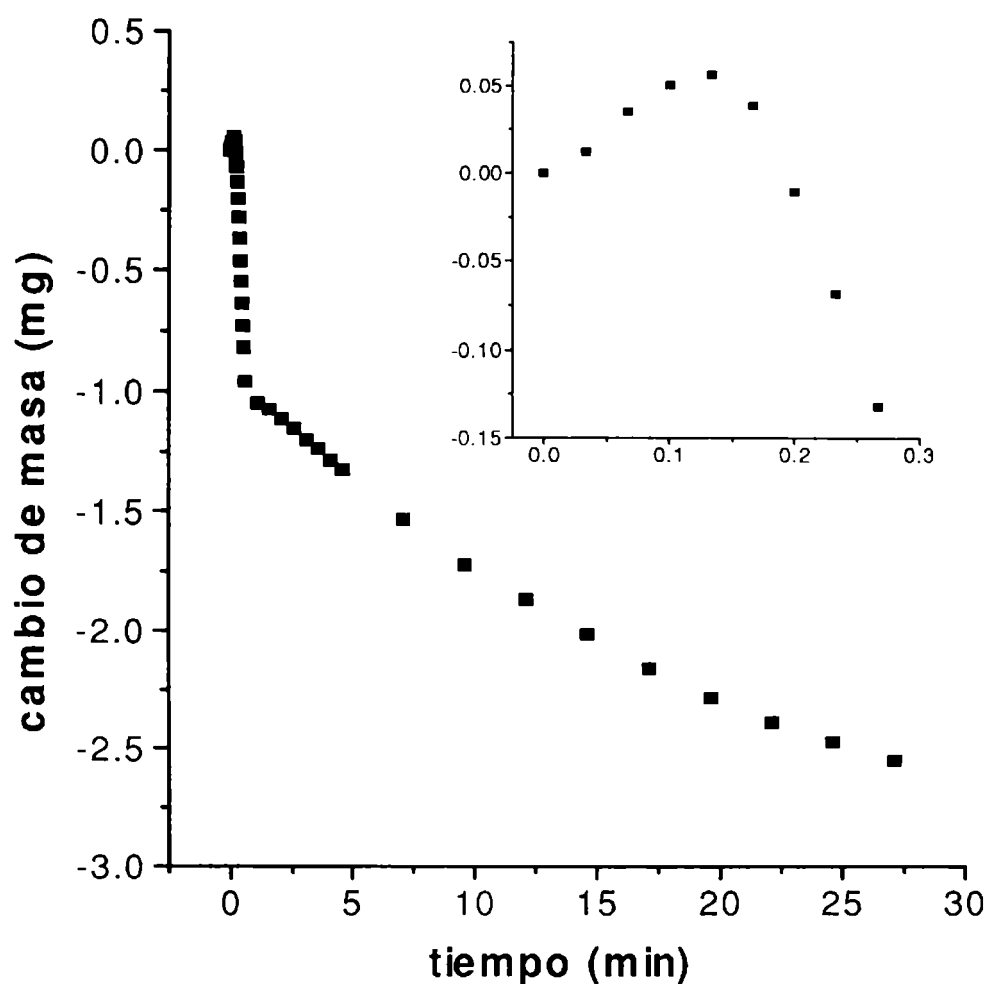
Existe relativamente poca información bibliográfica acerca del mecanismo de las carbocloraciones de óxidos. Se ha indicado<sup>[16]</sup> que la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  puede considerarse dentro de un grupo de reacciones sólido-gas que transcurren por mecanismos complejos y para las que no hay modelos publicados ni tratamientos matemáticos que puedan ser aplicados. La mayoría de los autores coinciden, como ya se ha mencionado, en que estas reacciones transcurren a través de intermediarios gaseosos. Entre las especies propuestas figuran oxiclорuros, fosgeno y radicales libres, a pesar de que no ha sido evidenciada su participación durante la reacción. En el primer caso los intermediarios se generarían en la superficie del óxido y en los otros casos la formación ocurriría en la superficie del carbono. Se ha propuesto para la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ <sup>[17]</sup> la participación como intermediario del aducto  $\text{TiOCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  el cual se formaría por reacción entre el  $\text{TiCl}_4$  y el  $\text{TiO}_2$ . No obstante no hay evidencias experimentales de su existencia. Un mecanismo a través de fosgeno<sup>[18]</sup>, el cual es un agente clorante, se basa en la formación de éste por reacción entre el  $\text{Cl}_2$  y el CO adsorbido sobre el carbono. Si bien no debería esperarse la formación de fosgeno dada su inestabilidad a las temperaturas de carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  (800-950 °C), Pasquevich investigó la presencia de radicales que hubieran podido originarse rápidamente a partir de fosgeno formado sobre la superficie del carbono. No obstante debido a la ausencia de radicales del tipo  $\text{CCl}$  o  $\text{COCl}$  este mecanismo fue desestimado. Por otro lado sí se detectó la presencia de  $\text{HCl}$  y radicales  $\text{Cl}$ , lo cual es consistente con lo observado en la interacción  $\text{C-Cl}_2$ . Dejando de lado por ahora al  $\text{HCl}$  (ver más adelante), y en base a las evidencias presentadas, el radical cloro es la especie intermediaria más probable. Esto está de acuerdo con otros autores que mostraron no sólo que el contacto entre reactivos sólidos no es necesario<sup>[19, 20]</sup>, sino que en experimentos en los que se hacía circular cloro entre pastillas de carbono y  $\text{TiO}_2$ <sup>[19]</sup> se observó que para distancias de separación entre pastillas mayor al camino libre medio de los radicales  $\text{Cl}$ , la reactividad del sistema era la misma que en ausencia de carbono, por lo que la influencia de éste sobre la reacción desaparecía.

Respecto al rol del carbono en las carbocloraciones, es interesante destacar lo siguiente. En la introducción se mencionó que el efecto de un reductor, como el carbono o el CO, es disminuir el potencial químico del oxígeno, lo cual es un efecto termodinámico. Por otro lado, se conoce<sup>[19]</sup> que la reacción de  $\text{TiO}_2$  y otros óxidos con  $\text{Cl}_2$ , para un mismo potencial químico de oxígeno, es mucho más rápida en presencia de carbono que en presencia de CO. Este comportamiento diferencial se adjudica a un efecto cinético por parte del carbono<sup>[21]</sup>. La mayoría de los autores coinciden en que, este efecto cinético se debe, precisamente, a la formación de los intermediarios gaseosos ya mencionados. Otra manifestación de un efecto cinético del carbono en base a formación de intermediarios gaseosos lo constituye el hecho que la cloración de metales como Ni y Ti, no obstante a la ausencia de oxígeno, se aceleran en presencia de carbono<sup>[22]</sup>.

La falta de información acerca de las carbocloraciones está asociada al hecho de que estamos frente a un sistema de reacción heterogéneo complejo, ya que están involucradas una fase gaseosa y dos fases sólidas. No existen modelos para estas reacciones y las posibilidades de modelado de resultados experimentales de un sistema de tal naturaleza se ven entorpecidas por el gran número de variables que actúan, algunas de las cuales es imposible de controlar. Así en un sistema de reacción constituido por una mezcla en polvo óxido-carbono y la fase gaseosa que contiene cloro tendrán incidencia sobre su comportamiento fisicoquímico, el porcentaje de carbono y el grado de mezcla en el sólido, temperatura, la presión parcial de cloro, el caudal de la mezcla gaseosa (para un sistema en flujo); las características de los sólidos tales como el área específica, la forma y tamaño de las partículas, las que determinarán características de espacio interpartícula y tortuosidad, etc. Todas estas variables establecerán condiciones para la difusión, adsorción y reactividad del sistema global muy difíciles de definir mediante parámetros a los efectos de que participen en las ecuaciones de ajuste de los datos experimentales. La existencia de tantos grados de libertad dificulta a su vez, la comparación con los resultados obtenidos por otros autores ya sea en experimentos similares o diferentes, como podría ser el caso de mediciones con sólidos prensados.

El trabajo realizado por Pasquevich<sup>[9]</sup> mostró que a las dificultades para parametrizar las características del sistema se suman las dificultades de obtener mezclas óxido-carbono en condiciones de reproducibilidad. La diferente geometría de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  respecto de las de carbono es un factor que atenta contra la "homogeneidad" de las mezclas. De esta forma, dado que el grado de mezcla es una de las características del sistema que determinan su reactividad, hay una fuerte incidencia en la dispersión de los resultados experimentales.

Uno de los aportes más relevantes del trabajo de tesis de Pasquevich<sup>[9]</sup> es el haber encontrado que la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  transcurre a través de dos etapas sucesivas, la inicial que transcurre a velocidad constante y en los primeros segundos de la reacción y la final con velocidades de reacción dos a tres órdenes de magnitud menor a la anterior. Pasquevich las denominó etapa rápida y etapa lenta respectivamente<sup>[9]</sup>. La figura 1.4 muestra las mediciones termogravimétricas durante una carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  donde se destacan las dos etapas de reacción (la velocidad de reacción es proporcional al cambio de masa por unidad de tiempo. Ver en el capítulo 2 acerca de la técnica termogravimétrica y en el capítulo 4 la expresión de velocidad en base a cambios de masa). Es interesante el hecho que la carbocloración puede conducirse casi exclusivamente a través de una u otra etapa dependiendo de las condiciones experimentales.



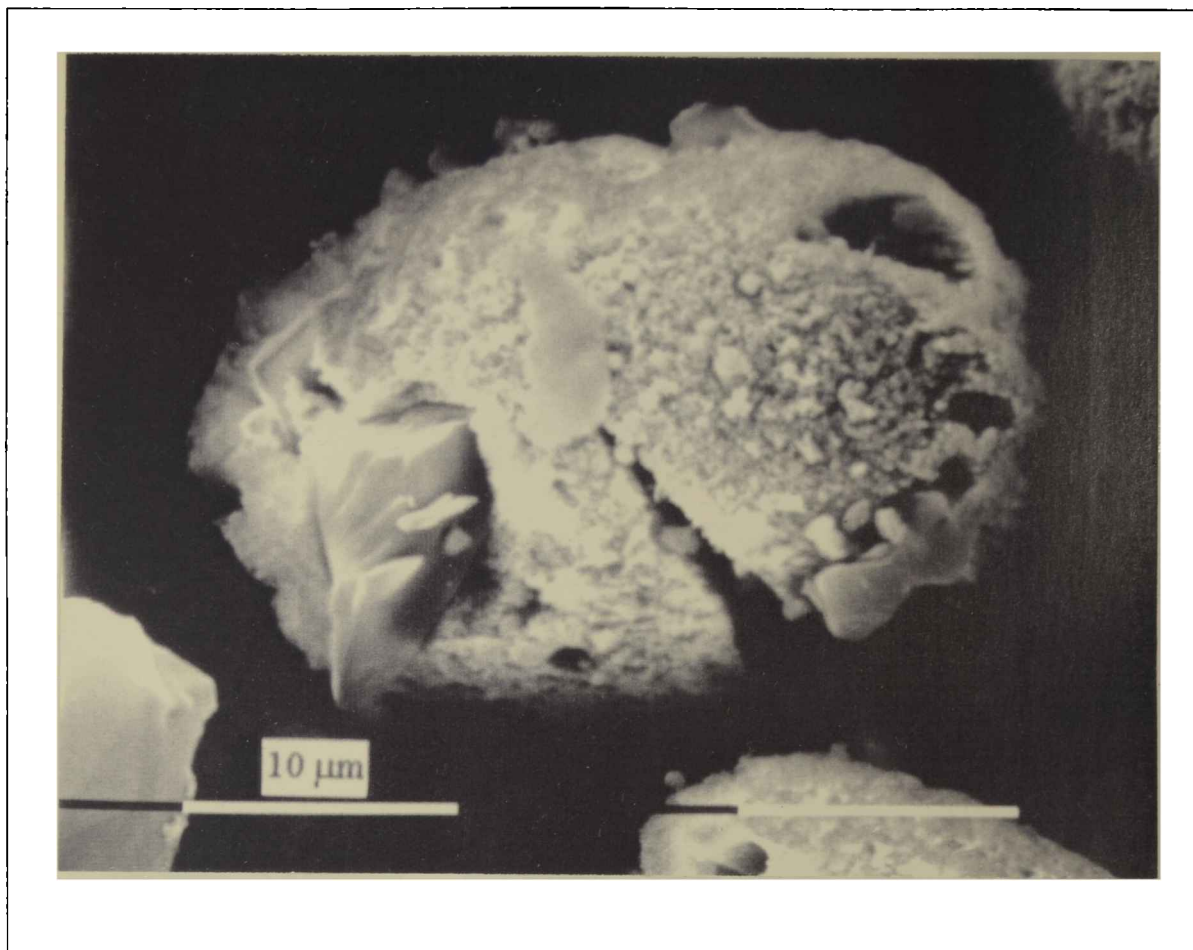
**Figura 1.4:** medición termogravimétrica durante una carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (70 %m/m de carbono). La gráfica insertada es un detalle correspondiente a los primeros segundos.

La velocidad de la etapa rápida a temperaturas superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  resultó ser poco dependiente de la temperatura, lo cual, junto con la observación de su independencia con el caudal de la mezcla gaseosa y el valor de la energía de activación ( $11\text{ kcal/mol}$  para mezclas de 70% m/m de carbono), sugirió que la etapa rápida se hallaba bajo control mixto (químico y difusional en los espacios interpartícula de la mezcla sólida). La relación lineal entre la velocidad de la etapa rápida y la presión parcial de cloro confirmó el rol de la difusión en el control del proceso. Debajo de los  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pudo observarse un aumento de la  $E_a$  lo cual sería indicativo de un cambio del proceso controlante de mixto a químico.

Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido<sup>[23]</sup> (SEM. Ver § 2.1.3) mostraron que durante la etapa rápida hay una fuerte corrosión localizada en las partículas de óxido en zonas próximas a las partículas de carbono. Algunas partículas de carbono, a raíz de

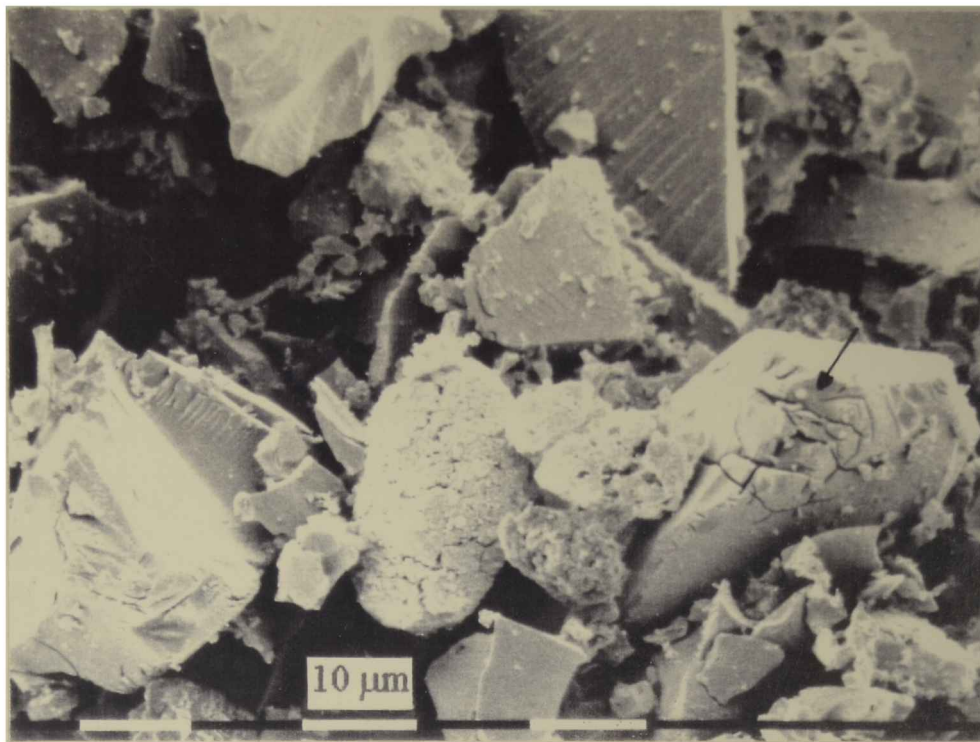


este efecto, penetran en las partículas del óxido, tal como se observa en la foto de la figura 1.5. Esta observación, entre otras (detección de  $O_2$ ), es consistente con un mecanismo a través de radicales cloro, cuya reactividad, mucho mayor a la del cloro molecular, permite la reacción espontánea con  $ZrO_2$  a distancias (partícula de carbono-partícula de óxido) menores o iguales que su camino libre medio, que para las condiciones de reacción es aproximadamente  $1\ \mu m$ .

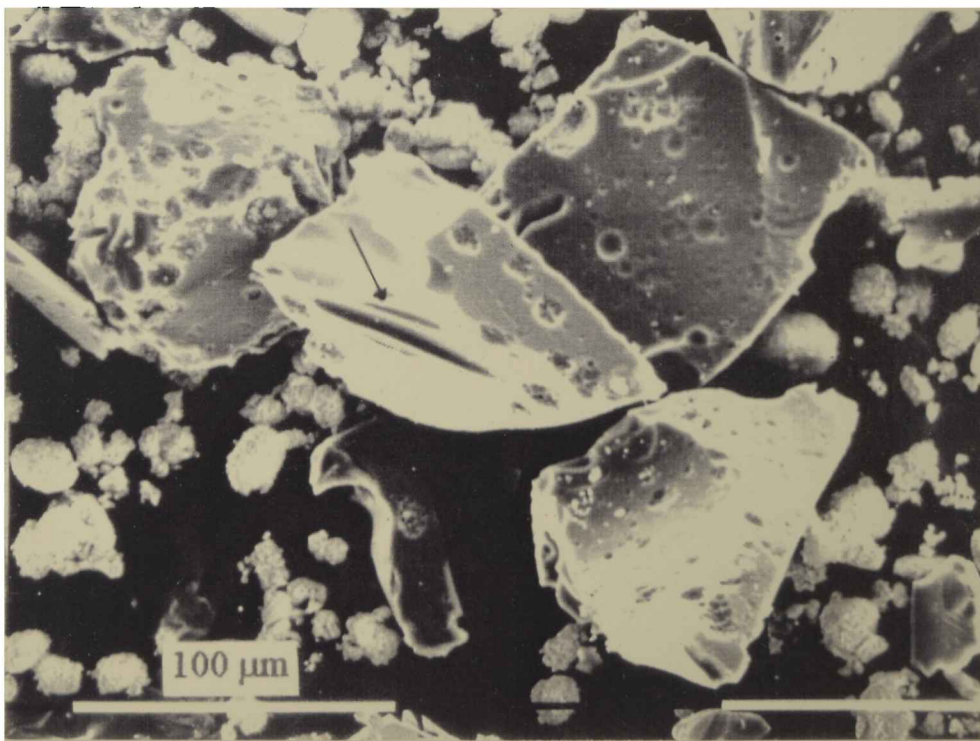


**Figura 1.5:** efecto de corrosión localizada sobre el  $ZrO_2$  durante la etapa rápida de carbon-cloración. Se observa una partícula de carbono incrustada en la de  $ZrO_2$ .

El grado de reacción alcanzado por la etapa rápida aumenta con la temperatura, con el porcentaje de carbono y con la masa total de muestra sólida. Este último resultado constituye uno de los puntos más salientes asociados con esta etapa de reacción. La posible interpretación de este comportamiento se relaciona con el hecho que durante la etapa rápida es cuando se produce, a través de la interacción  $Cl_2$ -C la formación y posterior adsorción de HCl, tal como se comentó más arriba. Debido a que un aumento en la extensión de esta etapa con la profundidad de lecho se asocia con el mayor tiempo de residencia de una especie reactiva estable, Pasquevich propuso la participación del HCl como intermediario de reacción adicional.



**Figura 1.6:** corrosión localizada sobre el carbono en forma de surcos durante la etapa lenta de carbocloración del  $\text{ZrO}_2$ .



**Figura 1.7:** corrosión localizada sobre el carbono en forma de huecos durante la etapa lenta de carbocloración del  $\text{ZrO}_2$ .

Otro comportamiento particular exhibido por la etapa rápida es la dependencia de la velocidad con la cantidad de muestra sólida. Se encontró que la velocidad aumenta con la cantidad de muestra y que para masas mayores que unos 10 mg la velocidad disminuye con el incremento de masa, tal como corresponde a procesos controlados por difusión en la muestra. El aumento de la velocidad con la profundidad de lecho significa que el proceso es complejo. Uno de los objetivos de este trabajo es interpretar este comportamiento anómalo (ver capítulo 5).

La etapa lenta no se vio afectada por la masa o el caudal de gases y su energía de activación fue de 35 kcal/mol, por lo que se concluyó que se hallaba bajo control químico. La dispersión ocasionada por el grado de reproducibilidad en las muestras le impidió a Pasquevich<sup>[9]</sup> realizar un estudio sistemático de la dependencia de la velocidad de reacción con la presión parcial de cloro por ende no pudo determinarse la función  $F(P)$  (§ 1.1.1). No obstante, la tendencia observada fue que la velocidad disminuyó con la disminución de la  $p\text{Cl}_2$ .

Las observaciones mediante SEM<sup>[23]</sup> de muestras que han evolucionado a través de la etapa lenta mostraron que las partículas de carbono sufren corrosión localizada sobre su superficie en forma de surcos (figura 1.6) y huecos (figura 1.7). Este último tipo de corrosión fue interpretado en base a cloro atómico adsorbido que ha interactuado con partículas pequeñas de  $\text{ZrO}_2$  (originadas por disgregación) apoyadas sobre las de carbono.

Finalmente, como conclusión fundamental del trabajo realizado sobre la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[9]</sup>, podemos decir que dicha reacción transcurre a través de dos etapas de reacción sucesivas que se asocian a dos mecanismos diferentes.

### 1.3 La reacción de carbocloración y la ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad (1.9) normalmente se aplica a reacciones como la representada por la ecuación (1.10). En el caso de una carbocloración, dado que participan dos fases sólidas, el significado de  $G(\alpha)$  no es sencillo. Quizás la distinta geometría de las partículas de carbono y de óxido (ver capítulo 2) y su posible diferente participación en las etapas del proceso global pudieran ser representadas por una función más compleja  $G(\alpha_C, \alpha_{\text{TiO}_2})$ . Si así fuera, a modo de simplificación podemos suponer que sólo uno de los sólidos, S, participa en la etapa más lenta de forma que  $G(\alpha_C, \alpha_{\text{TiO}_2})$  va a tender a  $G(\alpha_S)$ .

## 1. 4 Notas

**Nota 1:** en este capítulo y en los capítulos 4 y 5, la difusión del reactivo gaseoso a través de los espacios interpartículas o poros del sólido se menciona como "difusión en el sólido" o "difusión en el interior del sólido". Este fenómeno no debe confundirse con la difusión de átomos de sólido en el sólido a la que se hace referencia en el Capítulo 3 (ver nota 2 en el Capítulo 3).

**Nota 2:** la relación entre la resistencia  $\Omega$  para un proceso global y las resistencias  $\Omega_i$  de cada una de las etapas que lo componen, es  $\Omega = \Sigma \Omega_i$ , para etapas en serie y en estado estacionario (ver el ejemplo 2 del apéndice 1) y  $1/\Omega = \Sigma 1/\Omega_i$ , para etapas en paralelo. Debido a que los fenómenos de transferencia de masa externos están en serie con los procesos en el interior del sólido, pudimos escribir la resistencia del proceso global  $\Omega = \Omega_I + \Omega_E$ . Ahora bien, la resistencia interna (asociada a la difusión en el sólido y el proceso químico) no será la suma de las resistencias asociadas a los fenómenos individuales. En base al concepto de control mixto en sólidos porosos (§ 1.1.4) la reacción en la zona Q (bajo control químico) está en paralelo con la reacción en la zona D (bajo control difusional), si bien en ambas zonas los fenómenos de difusión y reacción son en serie. Por lo tanto  $1/\Omega_I = 1/\Omega_Q + 1/\Omega_D$ , donde cada término se refiere a los procesos individuales.

**Nota 3:** Más exactamente, para establecer el grado de importancia de las zonas Q y D, deberíamos comparar la velocidad por unidad de volumen en cada zona multiplicada por el volumen de la zona, en lugar de sólo los volúmenes.

## 1.5 Apéndices.

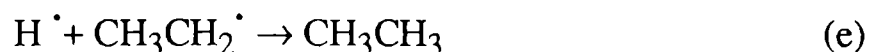
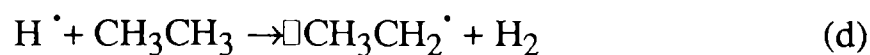
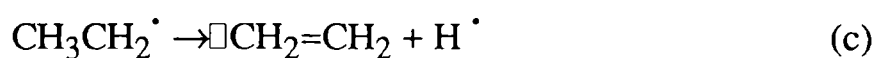
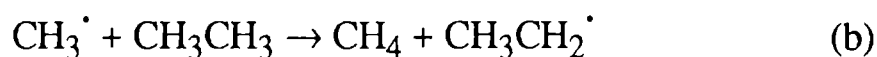
### Apéndice 1

#### Parámetros cinéticos verdaderos y aparentes

La energía de activación es un concepto asociado a un proceso simple (etapa elemental). La cantidad que uno mide en un proceso complejo tiene carácter global. Así por ejemplo el mecanismo de la reacción de deshidrogenación de etano<sup>[24]</sup>



se compone de las siguientes etapas elementales



en base a las cuales (bajo la hipótesis del estado estacionario) se deduce la siguiente ecuación de velocidad

$$\frac{d[\text{CH}_2=\text{CH}_2]}{dt} = \sqrt{\frac{k_a k_b k_c k_d}{k_e}} [\text{CH}_3\text{CH}_3]$$

de donde vemos que la constante de velocidad global es una combinación de constantes de velocidad de las etapas elementales. Si se supone un comportamiento tipo Arrhenius para esas constantes elementales, la energía de activación global es combinación de las energías de activación de las etapas elementales,  $E = 0,5[E_e - E_a - E_b - E_c - E_d]$ . De esta manera, un cambio de la etapa controlante (por ejemplo al cambiar la temperatura) provocará un cambio en la energía de activación global.

Otro caso sencillo donde se pone de manifiesto el carácter global de los parámetros cinéticos es el de una reacción heterogénea del tipo (1.10) para un sólido no poroso. Si se supone un estado estacionario (velocidad de difusión a la superficie del sólido igual a la velocidad de reacción en la superficie), la velocidad del proceso estará dada por<sup>[25]</sup>

$$v = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} [\text{B(g)}]$$

para la que  $k_s$  es la constante de velocidad de la reacción superficial y  $k_g = D/\Delta x$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión del gas y  $\Delta x$ , el espesor de la película de difusión. Aquí, la constante de velocidad global es una combinación de constantes (en la forma de *resistencias* aditivas) correspondientes a un proceso físico y el químico propiamente dicho. De esta forma, la energía de activación experimental no corresponderá a la verdadera energía de activación del proceso químico. Si aceptamos el carácter de "verdadero" para el caso de combinación de procesos exclusivamente químicos (como en el ejemplo anterior), en este caso los parámetros cinéticos podrían catalogarse de "aparentes", aunque, obviamente, podrían existir otras denominaciones.

Algunos autores hacen una distinción entre energía de activación verdadera y aparente para otros comportamientos. Un ejemplo típico<sup>[26]</sup> es el caso de una reacción heterogénea en la que el gas se adsorbe débilmente, la energía de activación experimental es igual a  $E^* = Ea - \lambda$ , donde  $E^*$  se denomina energía de activación aparente,  $Ea$  es la energía de activación verdadera y  $\lambda$  el calor de adsorción.

## Apéndice 2

Para reacciones sólido-gas (sólido poroso) que no están bajo control químico, se considera que el proceso global estará controlado por la transferencia de masa en el gas y/o la difusión del reactivo gaseoso en el interior del sólido (en los poros o espacios interpartículas).

### Control difusional en el gas.

El modelo más simplificado (y más empleado) que describe, para un sistema en flujo laminar, la transferencia de masa en el gas hacia la interfase con un sólido, es el de la "capa límite" de difusión<sup>[27]</sup>. Este modelo considera que la porción de gas inmediatamente adyacente a la superficie externa del sólido está constituida por una delgada capa de gas estacionaria en la que ocurre la transferencia de materia bajo las leyes de la difusión molecular. Es decir, en la capa límite se generará un gradiente de concentración de la especie que se transporta y que actuará como la fuerza impulsora. La magnitud del espesor de la capa límite es difícil de estimar, más aún su variación con el caudal de gas en el caso de difusión forzada. Por lo tanto, se opta por determinar un coeficiente de transferencia,  $\gamma$ , definido por la ecuación

$$\frac{N}{a} = \gamma(C_G - C_s) = \frac{\gamma}{RT}(p_G - p_s) \quad (1)$$

donde  $N$  es el número de moles transportados por unidad de tiempo,  $A$  es el área,  $C$  se refiere a concentración molar,  $p$  representa presión parcial y los subíndices  $g$  y  $s$  significan "en el gas" y "en la superficie del sólido", respectivamente.

La velocidad de transferencia de reactivo gaseoso, en moles por segundo, puede expresarse, a partir de la expresión (1) en la forma

$$v = \frac{p_G - p_s}{\frac{RT}{\alpha\gamma}} = \frac{p_G - p_s}{\Omega_G} \quad (2)$$



cuyo denominador, identificado como  $\Omega_G$ , es la resistencia a la transferencia de masa en el gas.

Por lo general, en el tratamiento del transporte en fase gaseosa para reacciones sólido gas, se omite la posibilidad de agotamiento de gas reactivo en las proximidades de la superficie del sólido y afuera de la capa límite. Hills<sup>[6]</sup> recomienda tener en cuenta el posible efecto de este agotamiento en estudios del efecto del caudal gaseoso sobre la velocidad de la reacción química. La invariancia de la velocidad de reacción a diferentes caudales no necesariamente significa la ausencia de control difusional en la capa límite. A bajos caudales, para los que se produce el agotamiento de gas reactivo en las proximidades del sólido, la velocidad global de la reacción dependerá de la velocidad de abastecimiento, la cual es proporcional al caudal gaseoso. Para caudales elevados, en ausencia de este efecto de agotamiento, la variación del caudal originará cambios en el coeficiente de transferencia los cuales son muy pequeños, por lo que la velocidad de reacción prácticamente no se verá afectada.

Adaptando los razonamientos de Hills<sup>[6]</sup> a nuestro caso, podemos hallar una expresión aproximada que de cuenta del efecto del caudal gaseoso sobre la velocidad de la reacción. En la figura se esquematiza la interfase sólido-gas, en la que se ha señalado la capa límite de difusión. En zonas alejadas de la superficie sólida la presión parcial de reactivo gaseoso es el valor de "bulk" ( $p_G$ ). En zonas próximas a la capa límite (pero fuera de ella) un posible efecto de agotamiento debido a la reacción química ocasionará un descenso de presión a  $p_G'$ . Si  $v$  es la velocidad de la reacción (en moles de  $\text{Cl}_2$  por segundo) y  $\phi$  es el flujo molar de  $\text{Cl}_2$  correspondiente al caudal gaseoso, tendremos que

$$p_G = k\phi$$

y

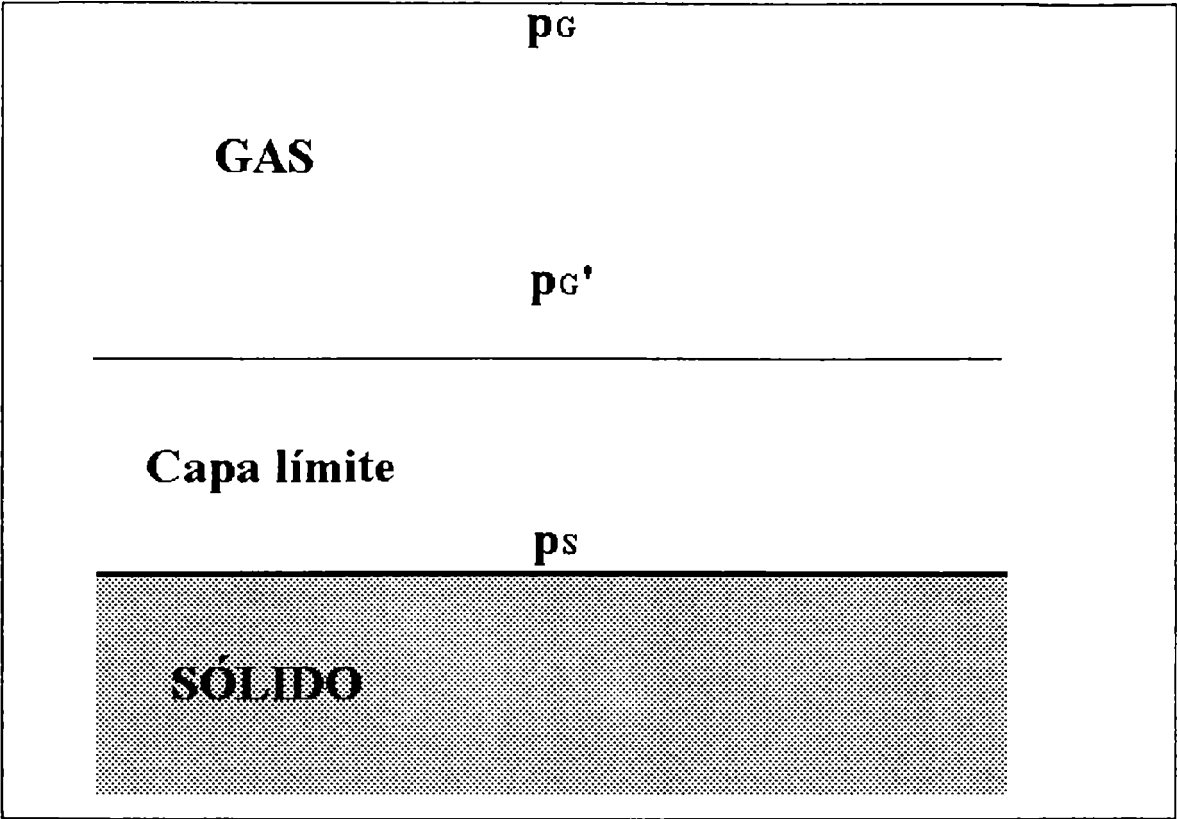
$$p_G' = k(\phi - v)$$

de donde

$$p_G' = p_G \left( 1 - \frac{v}{\phi} \right) \quad (3)$$

la velocidad de la reacción vendrá dada por

$$v = \frac{p_G' - p_s}{\Omega_G} \quad (4)$$



**Figura 1:** representación de la interfase solido-gas en el modelo de la capa límite.

Si se reemplaza la ecuación (3) en la (4), obtenemos

$$v = \frac{p_G - p_s}{\Omega_G + \frac{p_G}{\phi}} \tag{5}$$

de modo que el término adicional a  $\Omega_G$  representa la resistencia asociada con el agotamiento de reactivo gaseoso en las proximidades del sólido. Para caudales suficientemente altos (por lo tanto  $\phi$  elevados), dicha resistencia tiende a cero.

**Control difusional en el sólido.**

Para el caso de la difusión del reactivo gaseoso en los poros o espacios interpartícula del sólido podemos plantear una ecuación similar a la ecuación (1)

$$\frac{N}{A} = \frac{D_{ef}}{LRT} (p_s - p_i) \tag{6}$$



en la que  $p_i$  es la presión del reactivo gaseoso en el interior del sólido,  $L$  la profundidad de sólido reactivo a la que se mide  $p_i$  y  $D_{ef}$  el coeficiente de difusión efectivo del gas. Esta última magnitud suele relacionarse con su equivalente en el gas según

$$D_{ef} = \frac{\epsilon}{\tau} D \quad (7)$$

donde  $\epsilon$  es la porosidad y  $\tau$  es el factor de tortuosidad.

La velocidad de transferencia del reactivo gaseoso en el interior de un sólido esférico, en moles por segundo, luego de un manejo matemático similar al realizado en la derivación de la ecuación (2), es

$$v = \frac{p_s - p_i}{\frac{LRT}{aD_{ef}}} = \frac{p_s - p_i}{\Omega_s} \quad (8)$$

en la que se ha denotado con  $\Omega_s$ , a la resistencia asociada con la difusión en el interior del sólido.

### **Expresión general para la velocidad de un proceso controlado por transferencia de masa.**

En base a lo anterior, la resistencia total en un proceso controlado por difusión, será la suma de tres componentes, es decir

$$\Omega = \Omega_G + \Omega_s + \frac{p_G}{\phi} \quad (9)$$

Si consideramos el area interfacial gas-sólido como un area superficial circular,  $\pi r^2$ , donde  $r$  es el radio de la boca del crisol que contiene la muestra (Fig. 5.5), la expresión (9) resulta

$$\Omega = \frac{RT}{\pi r^2 \gamma} + \frac{RTL}{\pi r^2 D_{ef}} + \frac{p_G}{\phi} \quad (10)$$

y la velocidad del proceso estará dada por

$$v = \frac{0,5(p_G - p_I)}{\Omega} \tag{11}$$

para la que se ha considerado a la diferencia  $0,5(p_G-p_I)$  representativa de las diferencias  $p_G-p_s$  y  $p_s-p_I$ .

### 1.6 Lista de símbolos.

$a$	Area interfacial.
$A$	Factor pre-exponencial de Arrhenius.
$D$	Zona imaginaria de control difusional dentro del sólido poroso .
$D$	Coeficiente de difusión del reactivo gaseoso en el gas.
$D_{ef}$	Coeficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en los poros o espacios interpartículas del sólido.
$Ea$	Energía de activación.
$Ea(ap)$	Energía de activación aparente.
$Ea(ver)$	Energía de activación verdadera.
$F(P)$	Función de la presión del reactivo gaseoso.
$\mathcal{F}(\mu_0)$	Función de distribución inicial de masas de partículas en un polvo.
$G(\alpha)$	Función del grado de reacción.
$I$	Interfase imaginaria entre las zonas D y Q.
$K(T)$	Función de la temperatura de Arrhenius.
$L$	Profundidad de lecho sólido reactivo.
$m$	Masa
$m_j$	Masa del reactivo "j".
$M$	Molécula-gramo
$M_j$	Molécula-gramo del reactivo "j".
$m_{j,0}$	Masa inicial del reactivo "j".
$m_{j,t}$	Masa al tiempo $t$ del reactivo "j".
$n_j$	Número de moles del reactivo "j" a un tiempo $t$ .
$p(Cl_2), p_{Cl_2}$	Presión parcial de $Cl_2$ .
$p_G$	Presión parcial del reactivo gaseoso en el gas.
$p_G'$	Presión parcial del reactivo gaseoso en la zona externa de la capa límite.

$p_i$	Presión parcial del reactivo gaseoso en el interior del sólido poroso.
$p_s$	Presión parcial del reactivo gaseoso en la superficie externa del sólido.
$Q$	Zona imaginaria de control químico dentro del sólido poroso .
$r$	Radio de la boca del crisol.
$R$	Constante de los gases ideales.
$T$	Temperatura
$v$	Velocidad de una reacción heterogénea (mol/área tiempo) (ecuación (1.1)).
$v = d\alpha/dt$	Velocidad de una reacción heterogénea en términos de grado de reacción (1/tiempo) (ecuación (1.5)).
$\alpha$	Grado de reacción (ecuación (1.2)).
$\epsilon$	Porosidad.
$\phi$	Flujo molar del reactivo gaseoso sobre la muestra sólida.
$\gamma$	Coeficiente de transferencia de masa en el gas.
$\lambda_j$	Coeficiente estequiométrico asociado al reactivo "j".
$\mu_0$	Masa inicial de una partícula.
$\Omega$	Resistencia asociada a una reacción química.
$\Omega_E$	Resistencia externa (en la fase gaseosa).
$\Omega_G$	Resistencia difusional externa.
$\Omega_I$	Resistencia interna (en poros del sólido).
$\Omega_S$	Resistencia difusional interna.
$\tau$	Coeficiente de tortuosidad.

## 1.7 Referencias.

- [1] Pokol, Gy., Gál, S. and Pungor, E. *Thermochim. Acta*, **33**, 259-265 (1973).
- [2] Kim, Sun Kyu, Tesis doctoral. Universidad de Utah. 1981.
- [3] Pokol, G. and Várhegyi, G. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. Vol. 19, Issue 1 (1988).
- [4] Trushenski, S. p., Kun, L. and Philbrook, W. *Metall. Trans.*, **5**, 1149, 1974.
- [5] Szekely J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y., *Gas-Solid Reactions*. Academic Press. New York, 1976.
- [6] Hills, A. W. D. *Metall. Trans.* **9B**, 121-128, 1978.

- [7] Basan S. and Guven O. *Thermochim. Acta*, **106**, 169 (1986).
- [8] Habashi F. "Principles of Extractive Metallurgy". Volume 1. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, London, Paris. 1969
- [9] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 1990.
- [10] Pasquevich, D. M., Lovey, F. and Caneiro A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[9], 1664 (1989).
- [11] Landsberg, A., Hoatson C. and Block F. E. *Metall. Trans.*, **3**, 517 (1972).
- [12] Pasquevich, D. M. *Thermochim. Acta*, **167**, 91 (1990).
- [13] Nemeth E. J. and Stuart E. B., *Aiche J.* **16**, 999 (1970).
- [14] Amorebieta V. T. and Colussi A. J., *J. Phys. Chem.*, **86**, 2760 (1982).
- [15] Walker Jr., P. L., Shelef M. and Anderson R. A. *Chemistry and Physics of Carbon* , Vol 4.
- Walker Jr. P. L., Dekker Marcel, Inc, New York, 1958.
- [16] Ramachandran P. A. and Doraiswamy, *AIChE J.*, **28**, 881 (1982).
- [17] Dunn W. E., *Metall. Trans. B*, **10B**, 271 (1979).
- [18] Stefanyuk, S. L. and Morozov I. S., *Zh. Prikl. Khim.*, **38** [4] 737 (1965).
- [19] Barin I. and Schuler W., *Metall. Trans. B*, **11B**[2], 199 (1980).
- [20] Bergholm A., *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, **221**, 1121 (1961).
- [21] Referencia 1 en [18]
- [22] Referencias 13 y 14 en [18]
- [23] Pasquevich, D. M., Andrade Gamboa, J. and Caneiro A, *Thermochim. Acta*, **209**, 209-222 (1992).
- [24] Atkins, P. W., Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México. 1985.
- [25] Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Reverté. Barcelona. 1979.
- [26] Guerasimov, Y., Dreving V., Eriomin E., Kiseliyov, A., Lebedev, V., Panchenkov G. y Shliguin A. Curso de Química Física. Tomo II. Ed. MIR Moscú. 1977.

[27] Lewis W. K. and Whitman W. *Ind. Engr. Chem.* **16**, 1215 (1924).

## CAPITULO 2

### TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se describen las técnicas y procedimientos experimentales empleados tanto en la realización de los experimentos propiamente dichos, como así también los correspondientes a la preparación y caracterización de las muestras.

La técnica fundamental fue la termogravimetría, por lo que será objeto de una descripción más detallada. El resto de las técnicas serán descriptas someramente, en los casos en que hubo que utilizar personalmente el correspondiente equipamiento, o, en el caso en que constituyó un servicio, simplemente se dará el fundamento.

#### 2.1 Técnicas empleadas.

##### 2.1.1 Termogravimetría.

###### 2.1.1.1 Termogravimetría en atmósfera controlada.

Se define como análisis termogravimétrico a la medición continua o frecuentemente repetida de la masa o los cambios en la masa de un sólido, cuando está sujeto a un programa de calentamiento en una determinada atmósfera gaseosa.

Existe en el comercio una amplia variedad de modelos de electroalanzas, las que debido al avance de la electrónica, permiten detectar cambios de masa en el rango de los microgramos ( $\mu\text{g}$ ). Estos instrumentos se emplean en diversos campos de la investigación científica: estudios de adsorción física<sup>[1]</sup> y química<sup>[2]</sup>, determinación de densidad de sólidos<sup>[3]</sup>, estudio de propiedades termodinámicas de óxidos no estequiométricos<sup>[4]</sup>, estudios cinéticos en reacciones químicas, tales como descomposición térmica<sup>[5]</sup> y reacciones sólido-gas<sup>[6-12]</sup>.

Cuando el estudio termogravimétrico es realizado en condiciones en las que se controla la composición y presión de los gases, la técnica es denominada *termogravimetría en atmósfera controlada*.

La mayoría de los estudios termogravimétricos mencionados se efectúan en vacío o en atmósferas no corrosivas. Los gases más activos en la mayoría de los casos son el  $O_2$  (o aire) y el  $H_2$ . No es frecuente encontrar en la literatura estudios empleando atmósferas corrosivas como  $NH_3$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$ , etc. El motivo reside en el peligro que la presencia de estos gases significa para las partes de la balanza (electrónicas y estructurales), las cuales no están construidas para resistir el ataque químico. Por lo tanto, el empleo de gases corrosivos requiere de un diseño apropiado que impida el contacto de esos gases con las partes sensibles de la balanza.

Los estudios termogravimétricos realizados en el presente trabajo se llevaron a cabo en un sistema termogravimétrico especialmente adaptado para trabajar con atmósferas corrosivas<sup>[9, 10]</sup>, en particular el gas  $Cl_2$ . Este equipo fue desarrollado con motivo de la realización del trabajo de tesis del Dr. Daniel M. Pasquevich bajo la dirección del Dr. Alberto Caneiro. A continuación presentaremos la descripción de dicho equipo.

#### **2.1.1.2 Sistema termogravimétrico para trabajar con atmósferas corrosivas.**

El sistema termogravimétrico, se muestra en la foto de la figura 2.1 y se representa esquemáticamente en la figura 2.2. El mismo está basado en una electrobalanza Cahn 2000 (Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA) cuyas especificaciones técnicas figuran en la tabla 2.1, y se completa con una línea para el manejo de los gases y un sistema de adquisición de datos (no mostrado en la figura 2.1 ni representado en la figura 2.2). La electrobalanza consta de la unidad de medición (cabezal) y la unidad de control que permite operar la balanza.

El diseño corresponde al tipo asimétrico, denominado así para diferenciarlo del tipo simétrico en el que los gases circulan por dos tubos de idéntica geometría, cada uno correspondiente con cada brazo de la balanza. De uno de los brazos se suspende la muestra y del otro un material inerte de igual volumen y que actúa como referencia. En el diseño asimétrico se distingue el tubo de medición en donde se halla suspendida la muestra de uno de los brazos de la balanza y el tubo cerrado donde se ubica la tara suspendida del otro brazo de la balanza. La electrobalanza y el tubo de medición están montados sobre un bloque de hormigón de 400 Kg apoyado en el piso sobre tacos de goma antivibratoria.

El horno eléctrico se halla montado sobre rieles verticales que permiten su desplazamiento en las operaciones de colocación de las muestras. Dicho horno está diseñado para operar a temperaturas de hasta  $1100\text{ }^{\circ}C$ . El control de la temperatura del horno se realiza mediante un regulador ( $\pm 1\text{ }^{\circ}C$ ) (Research Inc., modelo 639 B), el que, alternativamente, puede operar acoplado a un programador de temperatura (Research Inc. modelo 73211) o a la salida analógica de la interfase empleada también para la adquisición de datos.



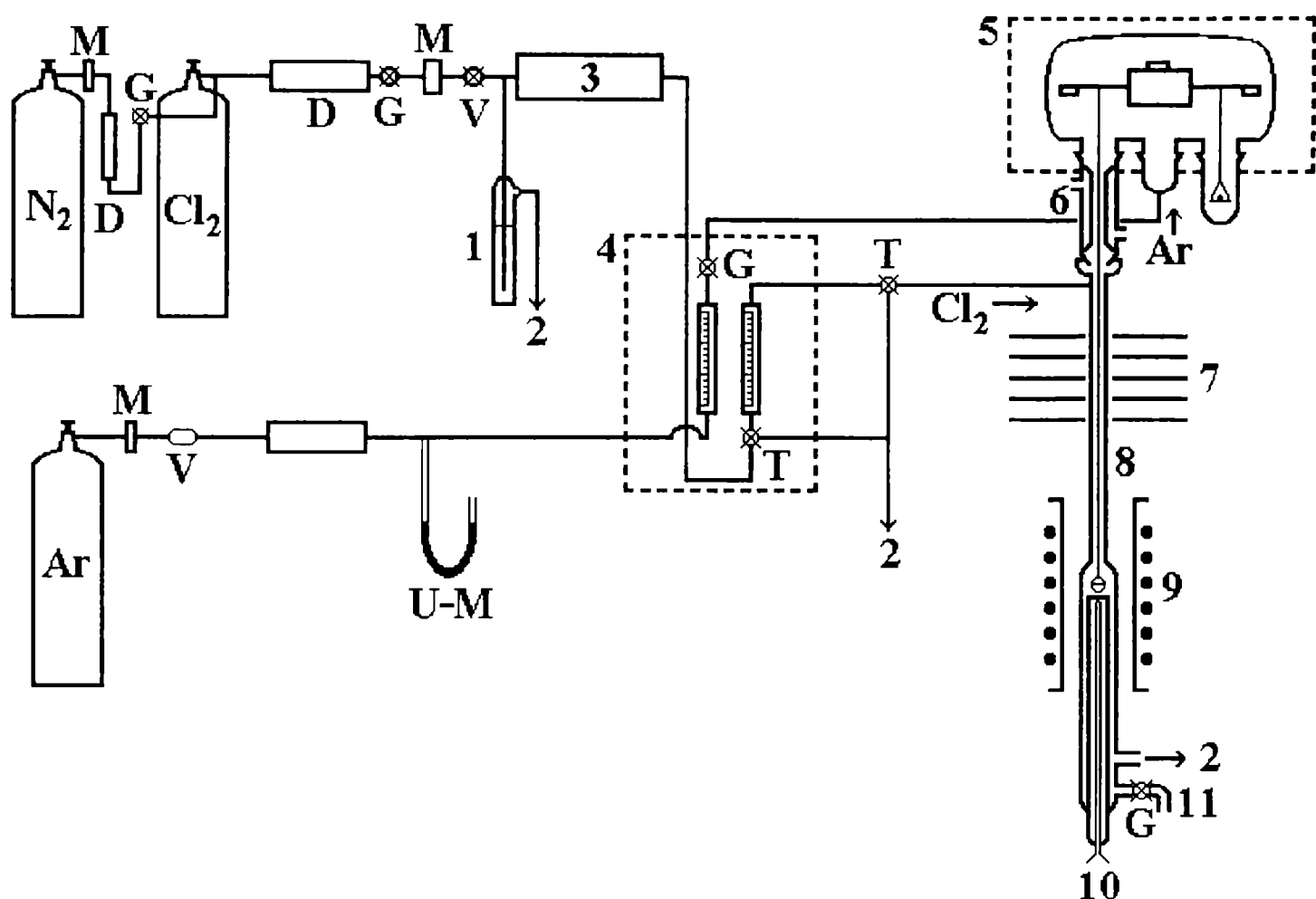
**Figura 2.1:** Sistema termogravimétrico apto para trabajos con atmósferas corrosivas. Se señala la balanza Cahn 2000 con su cubierta protectora (a), el horno (b) y la unidad de control (c).

**Tabla 2.1:** Especificaciones técnicas de la electrobalanza Cahn 2000.

Tara eléctrica	0,1 g
Tara mecánica	1 g
Resolución	0,1 µg
Exactitud	± 0,1 % del rango de medición
Rangos de medición	100 mg; 10 mg; 1 mg; 0,1 mg; 0,01 mg

La protección del cabezal de la balanza contra la acción del  $\text{Cl}_2$  se realiza manteniendo en todo momento una corriente de Ar que se introduce por el tubo central de el campana de vidrio que la contiene. La corriente de Ar sale del cabezal e ingresa, a través de un estrechamiento en el tubo de medición. Esto permite mantener en el cabezal una leve sobrepresión de Ar. El  $\text{Cl}_2$  ingresa lateralmente a unos 5 cm por debajo de la salida de Ar y a partir de ese punto los dos gases continúan en circulación por el tubo de medición de arriba

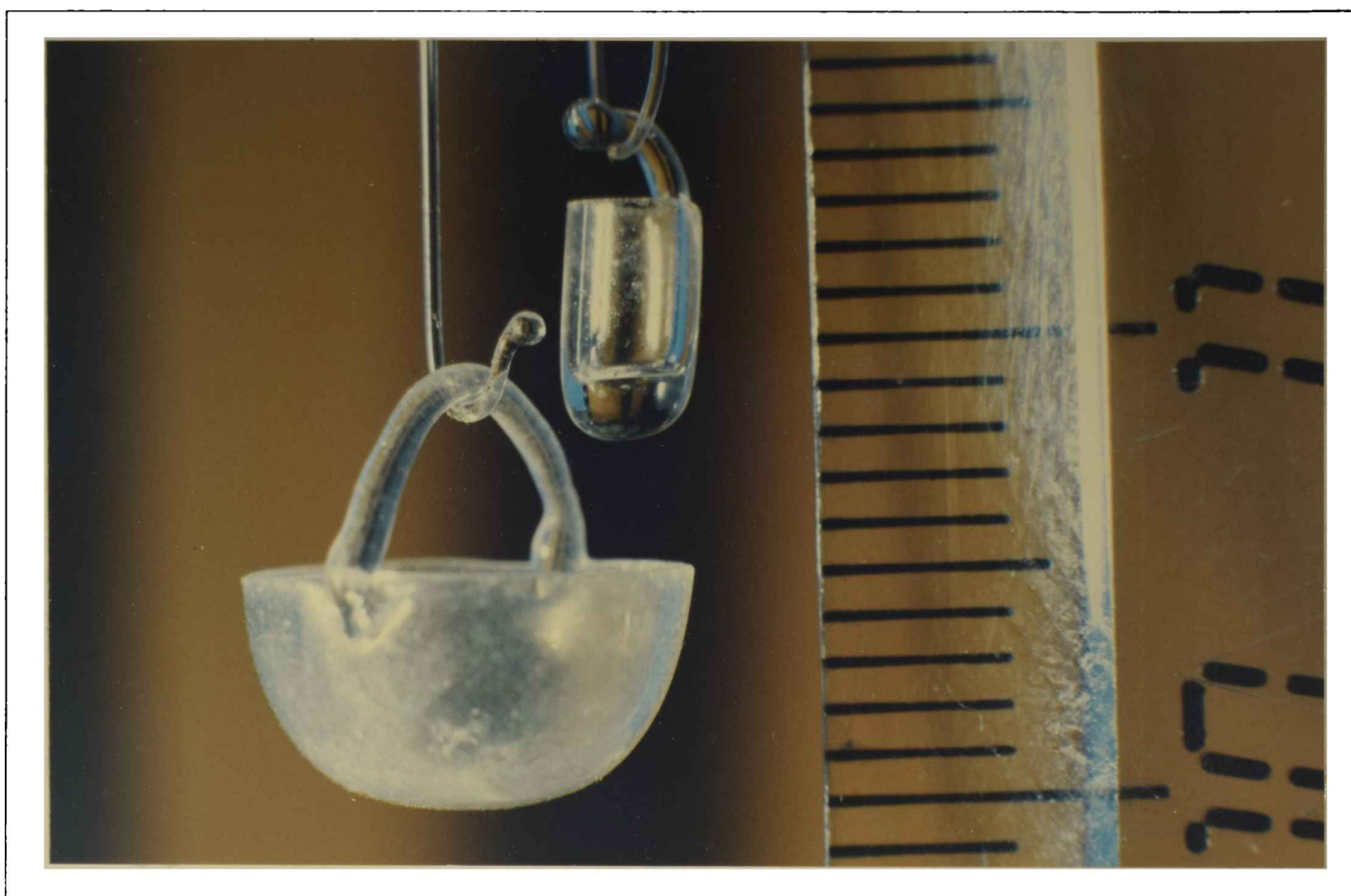




**Figura 2.2:** Representación esquemática del sistema termogravimétrico y línea de gases. M: manómetro, V: válvula de aguja, D: desecador ( $CaCl_2$ , U-M: manómetro en "U", G: válvula globo, T: llave de tres vias, 1: Trampa con  $H_2SO_4$  empleada para evitar sobrepresiones, 2: salida de gases, 3: desecador ( $H_2SO_4$ ), 4: Caudalímetros, 5: Electrobalanza, 6: Camisa refrigerante, 7: láminas de aluminio para proteger la balanza de la radiación del horno, 8: tubo de medición (en el interior se destaca el crisol colgando del brazo de medición), 9: horno, 10: tubo que contiene la termocupla, 11: colector de eventuales productos líquidos.

hacia abajo.

La muestra se ubica en un crisol de cuarzo que, a la vez está suspendido de un hilo de cuarzo. Este hilo, finalmente, está sujeto al brazo de medición de la balanza mediante un alambre de nichrom. El crisol e hilo de cuarzo están centrados en relación al tubo de medición y la longitud del hilo es tal que la ubicación del crisol es inmediatamente debajo del ensanchamiento del tubo de medición (a 2 cm de diámetro). A 5 mm por debajo del crisol se ubica la termocupla (Pt-Pt/10%Rh) envainada en cuarzo. La foto de la figura 2.3 muestra el crisol de geometría semiesférica, empleado en las mediciones termogravimétricas, suspendido de un alambre de cuarzo de forma análoga a la correspondiente a los experimentos. En la misma fotografía se muestra, junto al crisol semiesférico un crisol cilíndrico empleado en



**Figura 2.3:** Crisol de cuarzo semiesférico utilizado en las mediciones termogravimétricas. En la foto se halla suspendido en la misma forma que en el interior del tubo de medición. Junto a él se ubicó un crisol cilíndrico empleado en mediciones del capítulo 5. La escala graduada corresponde a una regla milimetrada.

experimentos del capítulo 5. Las dimensiones de dicho crisol son 5 mm de altura (sin considerar la manija) y 8 mm de diámetro de boca (ver figura 5.5). El tubo de medición desde la posición de entrada de  $\text{Cl}_2$  hasta la posición de ubicación del crisol está pintado exteriormente con pintura de Pt, lo que permite realizar la correspondiente conexión a tierra que evita el efecto de la electricidad estática.

El control de la atmósfera se realiza esencialmente empleando válvulas de aguja, para la regulación del caudal, el cual se conoce gracias al empleo de caudalímetros previamente calibrados<sup>[9]</sup>. Los caudalímetros, también denominados flotámetros, son tubos cónicos graduados (marca Brooks), en el interior de los cuales una pequeña esfera queda en suspensión debido al efecto del flujo gaseoso. La presión parcial de  $\text{Cl}_2$  se calcula como la fracción de flujo de dicho gas multiplicada por la presión total. Los caudales máximos posibles de medir con los caudalímetros instalados son (en CNPT) 3,4 L/h para  $\text{Cl}_2$  y 5,7 L/h para Ar.

La línea de gases incluye en la correspondiente al  $\text{Cl}_2$  una conexión para introducción de  $\text{N}_2$ . Ésta es utilizada para efectuar la purga del sistema para eliminar el  $\text{Cl}_2$  al término de las mediciones empleando este gas. En todos los casos los gases son pasados por desecantes apropiados para eliminar la humedad.

Las características de los gases empleados se presentan en la tabla 2.2

**Tabla 2.2:** especificaciones de los gases empleados

<b>Cloro</b>	Indupa, Argentina, pureza: 99,9%
<b>Argón</b>	AGA, Argentina, 99,99%
<b>Nitrógeno</b>	AGA, Argentina, 99,9%

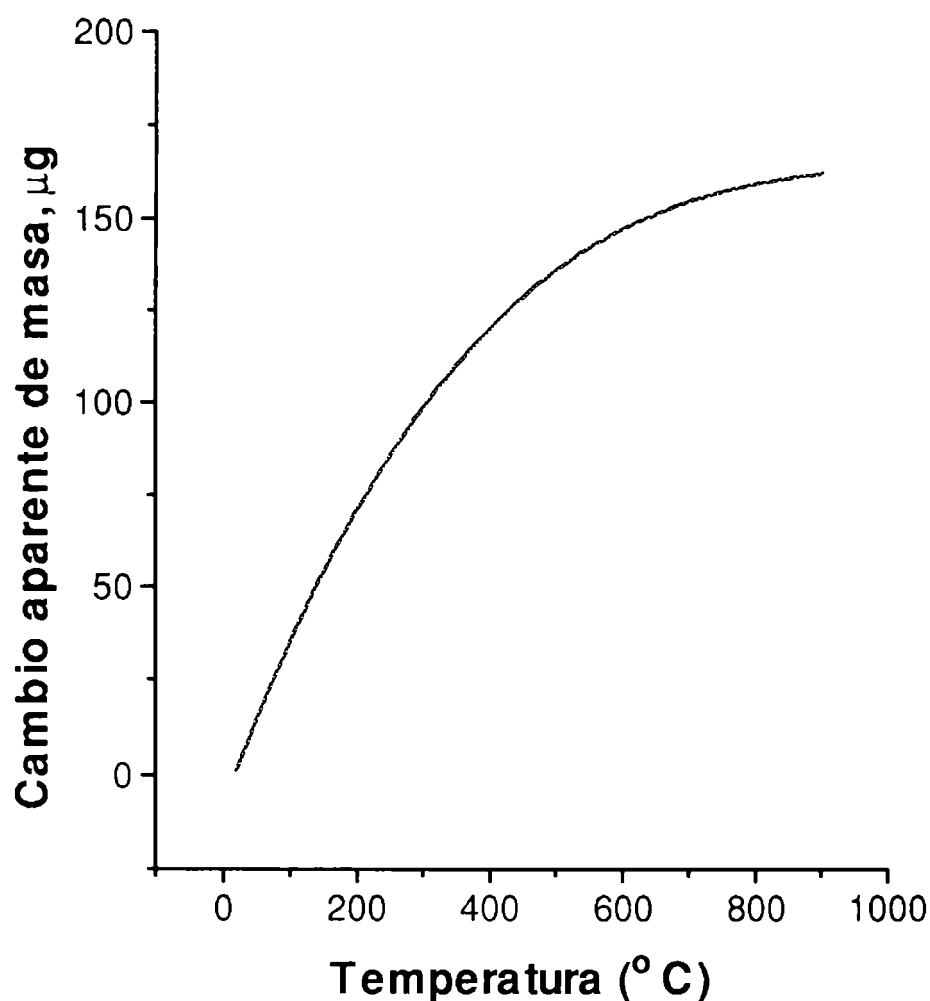
Es importante diferenciar la electrobalanza del sistema termogravimétrico del cual forma parte. El cabezal y su campana y la unidad de control fueron adquiridos de la firma Cahn. El resto del sistema fue construido *ad hoc*<sup>[9, 10]</sup>.

**2.1.1.3 Fuentes de error y correcciones.**

Las fuentes de error en las mediciones termogravimétricas se clasifican en: a) las que introducen "ruido", fluctuaciones, derivas, etc. y, b) las que ocasionan cambios aparentes de masa. En el primer grupo se incluyen los efectos electrostáticos y de corrimiento de cero por variaciones de temperatura ambiente, efectos de convección gaseosa, etc. Dentro del segundo grupo figuran fundamentalmente el empuje de Arquímedes y el efecto del flujo gaseoso. Sólo discutiremos, y de manera breve, los efectos del segundo grupo debido a que son aquellos que requieren la realización de correcciones en las mediciones. En ocasiones los cambios aparentes de masa pueden superar a los cambios reales por lo que la corrección de los datos experimentales es de suma importancia.

***Empuje de Arquímedes***

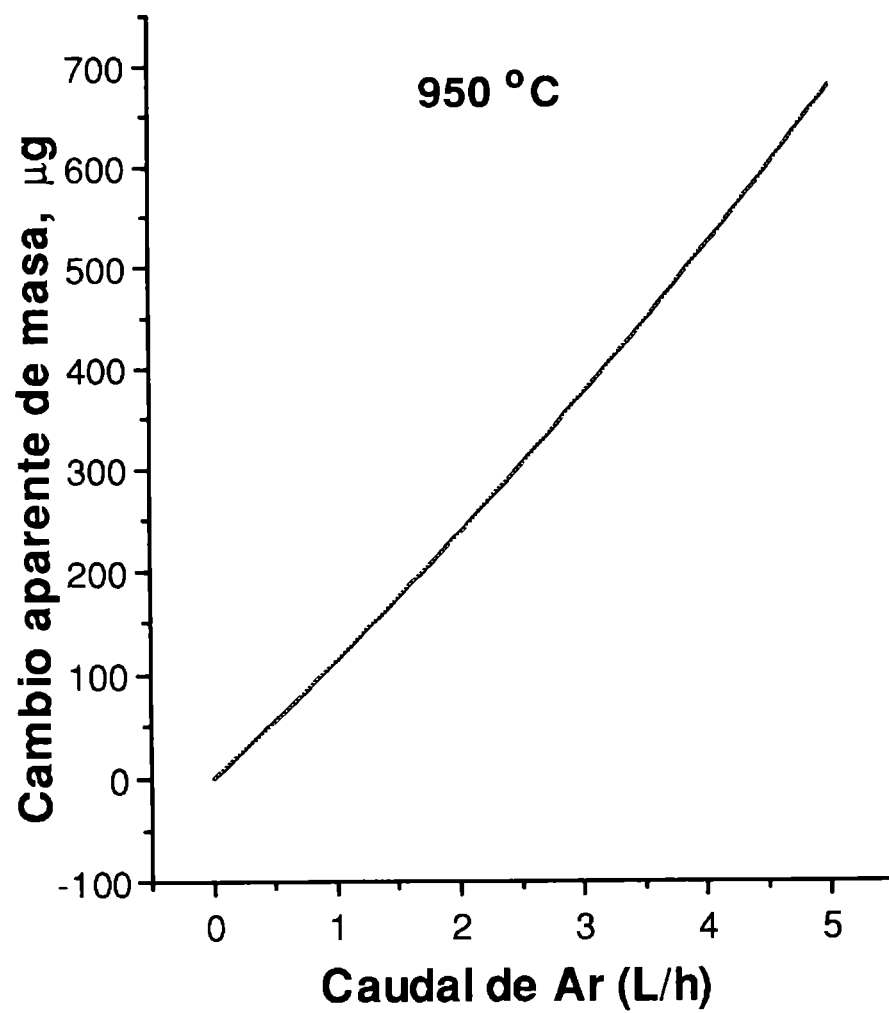
Tanto el hilo como el crisol de cuarzo y la muestra contenida en éste sufren el efecto del empuje de los gases circundantes de acuerdo con el principio de Arquímedes. Este efecto provoca que la masa leída experimentalmente sea menor a la real (en vacío). Los cambios en la temperatura y/o composición de los gases provocan un cambio en la densidad de la fase gaseosa, lo cual de ocurrir, generará una variación del empuje. La figura 2.4 muestra el efecto de la temperatura sobre la lectura de la masa de un crisol vacío (de unos 200 mg) en una atmósfera estática de Ar. El cambio de masa de la figura 2.4 es, obviamente, aparente y, de acuerdo con lo dicho, se debe a que a mayor temperatura la densidad del gas disminuye, por lo que el empuje es menor y el crisol aparenta aumentar su peso.



**Figura 2.4:** cambio aparente de masa del crisol vacío en una atmósfera estática de Ar debido a cambios de temperatura (empuje de Arquímedes).

### ***Efecto del flujo gaseoso.***

Las moléculas del gas en movimiento poseen una componente del momento en la dirección de circulación. Esta corriente ejerce, por lo tanto, una fuerza sobre el crisol que depende de la naturaleza y caudal del gas, de la temperatura y de la geometría del sistema. En nuestro caso, debido a que la circulación de los gases es de arriba hacia abajo, el flujo gaseoso genera una fuerza hacia abajo que se traduce en un aumento aparente de masa en relación a la atmósfera estática. Este efecto no existe en el caso de diseños simétricos. La figura 2.5 muestra el efecto de diferentes caudales de Ar (a) y Ar-Cl<sub>2</sub> (b) sobre un crisol vacío a 950 °C.

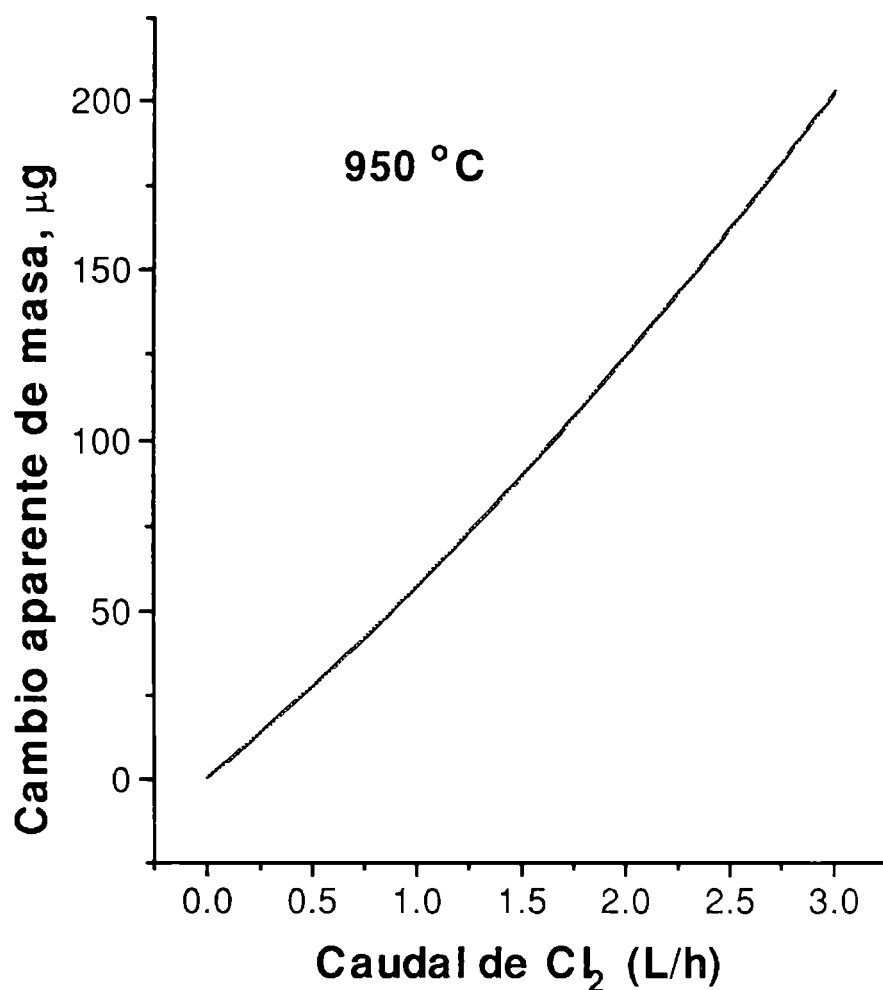


**Figura 2.5a:** cambio aparente de masa del crisol vacío debido a cambios del flujo de Ar.

Los efectos mencionados, si bien no pueden ser evitados en un diseño asimétrico, pueden ser eliminados mediante las correspondientes correcciones. Para ello se deben tener para cada crisol en particular conjuntos de curvas similares a las presentadas en las figuras 2.4 y 2.5 que permiten para cada flujo y/o temperatura restar a la masa leída el valor correspondiente a los efectos mencionados.

#### 2.1.1.4 Procedimiento experimental para la cloración.

Debido a que la capacidad del crisol empleado en en los experimentos termogravimétricos permite una carga no mayor a los 70 mg, la tara mecánica se adaptó de manera de lograr lecturas modificando la tara eléctrica en el rango correspondiente a 1 mg. En



**Figura 2.5b:** cambio aparente de masa del crisol vacío debido al agregado de diferentes flujos de  $\text{Cl}_2$  a un flujo de Ar. de 1,32 L/h (CNPT)..

estas condiciones el tamaño mínimo de muestra es de 1 mg. Se ha verificado<sup>[9]</sup> que el sistema termogravimétrico empleado permite medir cambios de masa, en las condiciones más desfavorables (1100 °C y caudal gaseoso de 9 L/h) con un ruido de  $\pm 5 \mu\text{g}$ .

Salvo alguna excepción, todas las mediciones se realizaron de manera isotérmica. De esta forma, para determinar los cambios de masa, no es necesario efectuar correcciones debido a que los efectos de flujo y de empuje de Arquímedes son constantes durante el experimento.

El procedimiento estándar para efectuar mediciones isotérmicas consiste en las siguientes etapas:

- a) determinación de la masa del crisol vacío en atmósfera estática de Ar.
- b) colocación del crisol con la muestra y determinación en atmósfera estática de Ar de la masa de la muestra por diferencia con el valor medido en a).

c) calentamiento de la muestra en flujo de Ar hasta la temperatura de trabajo (30-50 min). El flujo de Ar es tal que, una vez introducido el  $\text{Cl}_2$  a un caudal prefijado, la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  es la de trabajo.

d) tratamiento térmico a la temperatura de trabajo en flujo de Ar durante 60 min.

e) determinación de la masa en atmósfera estática de Ar.

f) inicio de la adquisición de datos.

g) Introducción del  $\text{Cl}_2$  en el tubo de medición, previa purga de la línea con este gas durante 1 h, y realización del experimento propiamente dicho.

h) Cierre de la entrada de  $\text{Cl}_2$ .

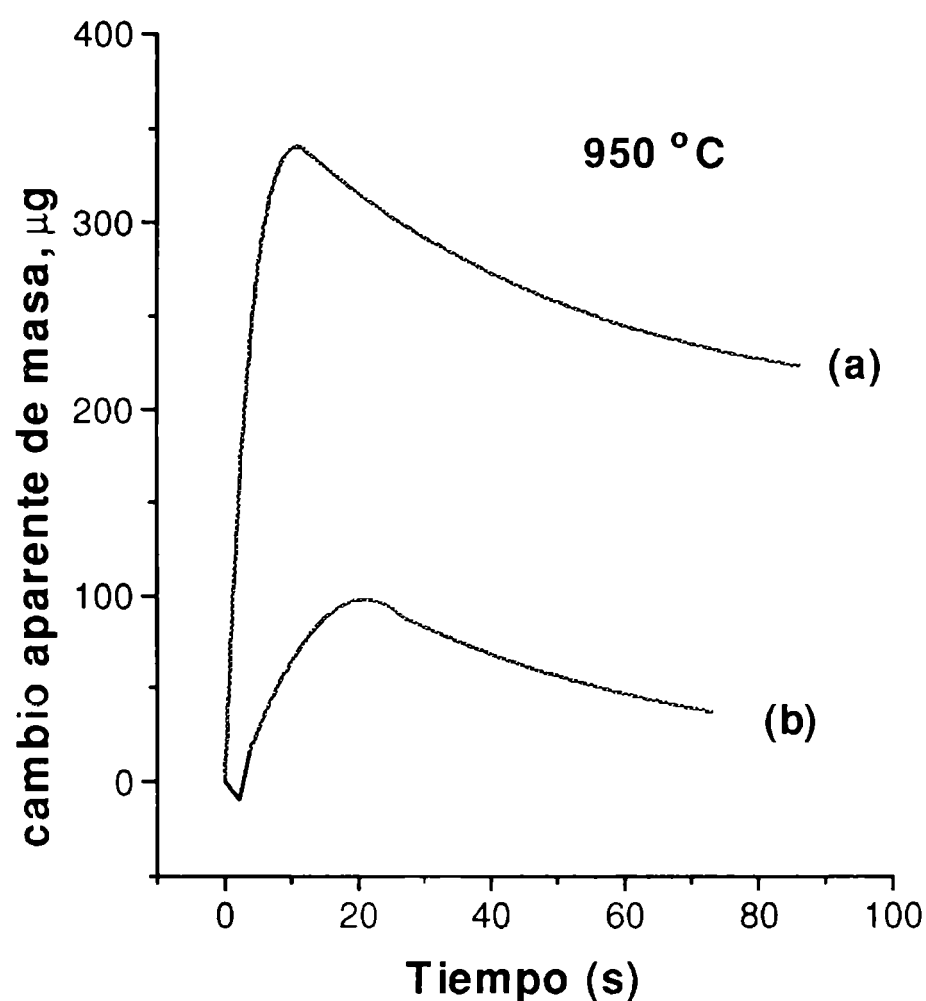
i) Determinación de la masa final en atmósfera estática de Ar por diferencia con la determinada en e). Este procedimiento es un control adicional.

La introducción del  $\text{Cl}_2$  en el sistema en el que previamente el flujo gaseoso se debía al Ar genera un efecto de cambio aparente de masa que es una combinación de dos los efectos mencionados (Flujo y empuje de Arquímedes). Por un lado el flujo total aumenta y por otro lado la densidad de la fase gaseosa es menor debido a que la densidad del  $\text{Cl}_2$  es mayor a la del Ar. El efecto neto luego de la apertura de la entrada de  $\text{Cl}_2$  es un aumento aparente de masa, tal como se muestra en la figura 2.6 para el caso del crisol vacío a 950 °C.

## **2.1.2 Difractometría de rayos X de polvos.**

### **2.1.2.1 Difracción de rayos X**

Debido a que el espaciado interatómico en un sólido es del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, una estructura cristalina puede actuar como red de difracción. Los electrones de cada átomo interactúan con la radiación y se transforman en emisores secundarios. El ordenamiento de las unidades estructurales del sólido genera un patrón de interferencia que da máximos de intensidad difractada para ciertas direcciones en el espacio. Una descripción de la distribución espacial de los máximos de difracción viene dada por la ley de Bragg<sup>[13]</sup>. Esta descripción es equivalente a considerar planos reticulares como reflectantes (ángulo de incidencia igual al de emergencia). Por ejemplo en la figura 2.7 se representa un conjunto de planos atómicos espaciados entre sí la distancia  $d$ . Un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide con un ángulo  $\theta$  y se "refleja" con el mismo ángulo. Cada rayo individual emergente interferirá con otro de modo que la intensidad resultante dependa de la correspondiente relación de fase. Si consideramos que los rayos del haz incidente se hallan



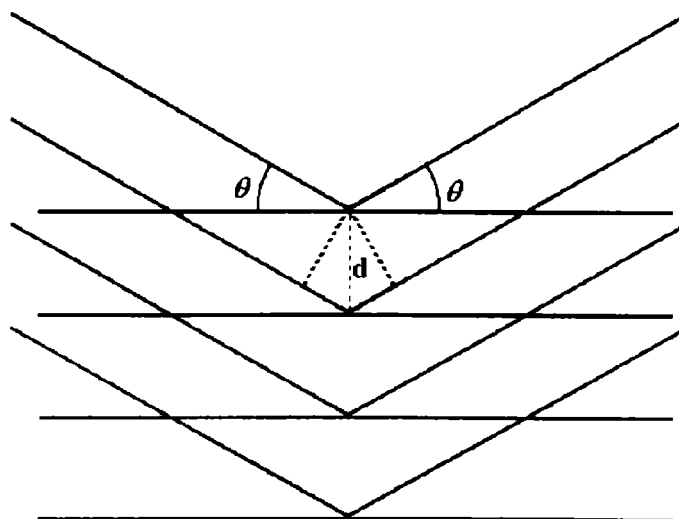
**Figura 2.6:** cambio aparente de masa del crisol vacío en función del tiempo para los instantes iniciales correspondientes a la inyección de diferentes flujos de  $\text{Cl}_2$  (a: 3,27 L/h, b: 0,66 L/h (CNPT)) a un flujo de Ar de 1,32 L/h (CNPT).

todos en fase, la relación de fases para los rayos reflejados dependerá del ángulo de incidencia y del espaciado  $d$ . Por ejemplo, la diferencia de recorrido de los dos rayos superiores es  $2d \sin \theta$ . Si para ese ángulo de incidencia se obtiene un máximo de intensidad emergente los rayos están en fase, lo cual significa que la diferencia de recorrido mencionada debe ser un número entero de longitudes de onda,  $n\lambda$ . Por lo tanto la condición para los máximos de difracción es

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

que es la expresión de la ley de Bragg. El valor de  $n$  en la ecuación (2.1) es denominado orden y tiene en cuenta que dada un máximo para el cual el desfase corresponda a  $\lambda$ , para





**Figura 2.7:** construcción geométrica para la deducción de la ley de Bragg.

sucesivos ángulos de incidencia mayores, los máximos corresponderán a diferencias de fase entre rayos mayores, es decir  $2\lambda$ ,  $3\lambda$ ,  $4\lambda$ , etc.

#### 2.1.2.2 Método de polvos.

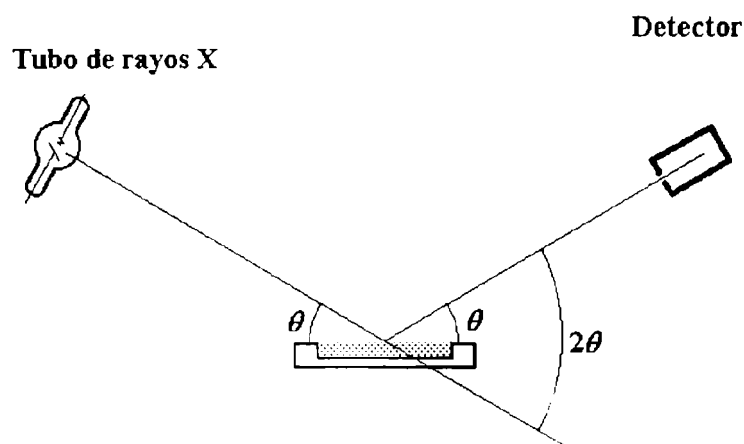
Existen diversas técnicas de difracción de rayos X, las cuales pueden dividirse en dos grupos. Aquellas que utilizan monocristales y las que emplean un material policristalino, ya sea compacto o en polvo. Un sólido policristalino es aquel compuesto por un conjunto de pequeños cristales o granos. En el caso de un polvo, cada partícula puede estar constituida por un gran número de granos.

Las técnicas de difracción en sólidos policristalinos se identifican con la denominación de método de polvos. La interpretación del resultado de la incidencia de un haz de rayos X monocromático puede realizarse empleando la ley de Bragg. Si la orientación de los granos es al azar, siempre habrá un número de cristalitos orientados de manera que algún conjunto de planos cristalinos satisfagan la ecuación (2.1). Los haces difractados se ubican en conos centrados en el eje del haz incidente. El ángulo mitad de cada cono es  $2\theta$ .

Según sea el método de detección de la radiación difractada, es el nombre de la técnica particular.

En el método de Debye-Scherrer<sup>[13]</sup>, la muestra se coloca, dentro de una cámara cilíndrica, en un capilar y alrededor de éste se ubica una película fotográfica con dos perforaciones que quedan alineadas para permitir pasar el haz incidente. El revelado de la película permite detectar la intersección de los conos de difracción como líneas curvas. De la separación entre las líneas curvas y el radio de la cámara es posible calcular los ángulos característicos de difracción.

Cuando la detección de la radiación se realiza mediante contadores electrónicos, la técnica se denomina difracción de polvos. En un difractómetro<sup>[13]</sup> la muestra se coloca en un portamuestras plano, el cual a su vez se ubica en una cámara, denominada, goniómetro, que permite cambiar la orientación del plano de la muestra respecto del haz incidente. En la figura 2.8 se representa la geometría de un difractómetro de polvos. En esta figura, si  $\theta$  es el ángulo de Bragg para un determinado tipo de planos (un dado  $d$ ), debido a que se asume una



**Figura 2.8:** Representación esquemática de un difractómetro de rayos X de polvos. El haz incide sobre una muestra colocada en el portamuestras de forma plana. Dicho plano coincide con el eje del goniómetro.

orientación totalmente al azar de los cristalitos o granos, habrá un conjunto de éstos que estén orientados de manera que los planos mencionados se encuentren paralelos a el plano externo de la muestra y, por lo tanto, estén en condición de difractar. Para registrar los máximos de difracción, a medida que la muestra rota respecto del haz incidente, el detector debe rotar un ángulo doble para mantener la geometría de "reflexión" derivada de la ley de Bragg. Por este motivo, la salida de un difractograma consiste en un registro de intensidad (cuentas por segundo) en función de la posición del detector respecto del haz incidente. ésto es  $2\theta$ .

Los parámetros de control por el operador incluyen, principalmente, el tipo de tubo (ánodo) de emisión, la condiciones de tensión y corriente para la generación de los rayos X, la velocidad de barrido del goniómetro (de 2 a 1/8° de  $2\theta$  /minuto), filtros y rendijas

El empleo de un difractómetro facilita, en relación a la técnica fotográfica, la determinación de las intensidades relativas de los máximos de difracción.

2.1.2.3 Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos.

La ubicación angular de los máximos de difracción depende solamente de los parámetros de red (ver ecuación (3.4)) y las intensidades son una función de la simetría de la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De aquí que cada sustancia sólida cristalina poseerá un difractograma que será más o menos diferente del correspondiente a otras sustancias si es más o menos diferente su estructura. Por lo tanto, una de las aplicaciones más importantes de la difracción en sólidos es el análisis *cualitativo*. Para ello es necesario que el equipo se halle calibrado respecto de un patrón (externo) cuyo difractograma es perfectamente conocido. En ocasiones se usa la modalidad de patrón interno, en la que la sustancia de referencia se mezcla con la sustancia problema y la posición angular de las difracciones se mide en relación a una del patrón. La figura 2.9 muestra los difractogramas correspondientes a dos fases del  $\text{TiO}_2$ , anatasa y rutilo.

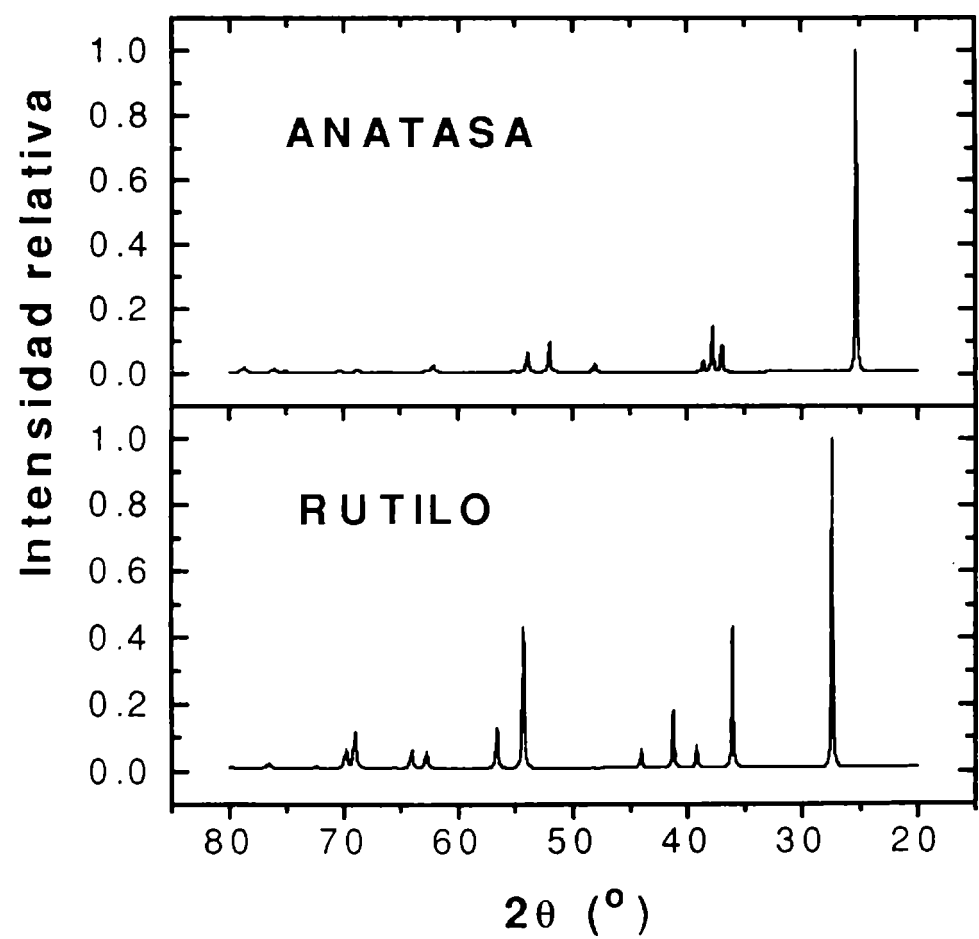


Figura 2.9: Difractogramas (teóricos) de rayos X correspondientes a las fases anatasa y el rutilo.

La determinación de parámetros de red (ver § 3.3.1.2) requiere de la ubicación precisa de las posiciones angulares de los máximos de difracción, lo cual es realizado con barridos lentos.

Otra aplicación, que se ha popularizado más aún con la aparición de los difractómetros, es el análisis *cuantitativo*. El difractograma de una mezcla de sustancias es equivalente a la superposición de los difractogramas individuales, en la que la escala de intensidades en cada caso está multiplicada por un "factor de escala" que guarda algún tipo de proporcionalidad con la concentración de los componentes en la mezcla. Por ejemplo, para un componente "i" puro, la intensidad de una difracción característica viene dada por<sup>[13]</sup>

$$(I_i)_0 = \frac{K_i}{\rho_i \mu_i} \quad (2.2)$$

en la que  $K_i$  contiene factores instrumentales y propios del componente, y  $\rho_i$  y  $\mu_i$  son, respectivamente, la densidad y coeficiente de absorción másico del componente. Para el caso en que el componente forme parte de una mezcla, la intensidad del mismo pico de difracción se expresa por

$$I_i = \frac{K_i}{\rho_i \mu} x_i \quad (2.3)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción másico de la mezcla y  $x_i$  es la fracción en peso del componente "i". En el caso de mezcla de dos componentes, con el mismo coeficiente de absorción ( $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ ), el cociente de intensidades de las difracciones previamente elegidas para cada uno será

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 \rho_2 x_1}{K_2 \rho_1 x_2} = K \frac{x_1}{x_2} \quad (2.4)$$

de donde la fracción en peso de un componente se puede calcular en función de la relación de intensidades en la forma

$$x_1 = \frac{1}{1 + K \frac{I_2}{I_1}} \quad (2.5)$$

En la práctica, para emplear la expresión (2.5), previamente se preparan mezclas de composición definida, y a partir de la relación de intensidades medidas se realiza una curva de calibración a los efectos de determinar el valor de la constante  $K$ .

### 2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)<sup>[14]</sup>.

La técnica de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) se basa en los distintos tipos procesos mediante los cuales puede interactuar un electrón perteneciente a un haz incidente con la muestra. Cada uno de estos procesos da origen a una señal diferente que detectada apropiadamente permite determinar diferentes características de la muestra.

Existen dos fenómenos fundamentales de interacción de un haz de electrones y la materia: la dispersión *elástica* y la dispersión *inelástica*.

En el caso de dispersión elástica, los electrones simplemente cambian su trayectoria lo cual puede dar origen a la reflexión de una fracción de los electrones incidentes en ángulos próximos a 180°. En este caso los electrones reflejados poseen aproximadamente la mitad de la energía de los electrones incidentes y se denominan electrones *retrodispersados*.

En el fenómeno de dispersión inelástica se produce una transferencia de energía entre el electrón incidente y el átomo del material bombardeado, lo cual produce la excitación de los electrones de la muestra. Ésto puede dar origen a varios procesos: a) emisión de electrones de la muestra. Estos electrones, denominados *secundarios*, son de baja energía. b) Los electrones excitados vuelven a sus niveles más bajos emitiendo radiación X característica, radiación visible (catodoluminiscencia) o, sobre todo para átomos livianos, emisión de electrones denominados Auger, cuya energía depende de los niveles electrónicos involucrados.

Un microscopio electrónico de barrido, básicamente es un instrumento compuesto por una unidad óptico-electrónica de generación de un haz de electrones (haz primario), un portamuestras con distintos grados de movimiento, unidades de detección de las diferentes señales y un sistema de visualización de imágenes (tubo de rayos catódicos).

El dispositivo óptico-electrónico permite que el haz de electrones secundarios realice un barrido sobre determinada área rectangular de la superficie de la muestra. Para cada punto de la superficie de la muestra se mide la intensidad de la señal particular detectada y se envía, luego de una conversión electrónica apropiada, a un tubo de rayos catódicos como un punto de determinada intensidad en una escala de grises. El barrido del haz sobre la muestra se sincroniza con el barrido sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos de forma que hay una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la imagen registrada.

Cada tipo de señal detectada es sensible en mayor o menor medida a diferentes características de la muestra. Por ejemplo la emisión de los electrones secundarios se ve influida, fundamentalmente, por la topografía de la muestra, de aquí que la imagen lograda con electrones secundarios tiene una analogía con una imagen óptica corriente.

Para el caso de electrones retrodispersados, la señal es no sólo sensible a cambios topográficos sino a cambios de composición. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico de la muestra. Por lo tanto, en este caso, los diferentes contrastes pueden también asociarse a diferentes composiciones.

La detección de rayos X permite, a través de la identificación de las longitudes de onda emitidas o la energía, la determinación de la composición elemental de la muestra. El análisis puede ser tanto cualitativo como cuantitativo.

La resolución lograda por un microscopio electrónico de barrido está relacionada con el volumen de muestra excitada por los electrones del haz primario. Este volumen depende del diámetro y energía del haz de electrones y de la composición de la muestra. Además para diferentes procesos el volumen de interacción es diferente, de aquí que los diferentes tipos de señales poseen diferentes resoluciones. Por ejemplo el volumen de interacción en la generación de electrones secundarios es mucho menor al correspondiente a la generación de electrones retrodispersados, por lo que la imagen obtenida a partir de los primeros posee mayor resolución. Las resoluciones promedio son: electrones secundarios, 100 Å, electrones retrodispersados, 1000 Å y rayos X, 1 µm.

Respecto de imágenes topográficas, una propiedad importante del microscopio electrónico de barrido, en relación a otro dispositivo óptico, es, no solo la alta capacidad de magnificación (hasta 140000 x), sino la gran profundidad de campo, lo cual permite tener en foco objetos en diferentes planos.

Finalmente, la aplicación de esta técnica abarca campos desde la ciencia de los materiales a la biología y medicina. La preparación de las muestras requiere de cuidados particulares en cada caso. Las muestras no conductoras deben ser metalizadas con una delgada capa de oro para evitar que la muestra se cargue y provoque una repulsión sobre el haz primario, la cual se manifiesta por un aumento excesivo del brillo en las imágenes de electrones.

#### **2.1.4 Determinación de área específica<sup>[15]</sup>.**

Debido a que las superficies sólidas son normalmente irregulares, las áreas superficiales suelen diferir de las áreas geométricas. Eventualmente, la existencia de porosidad es otro factor que incrementa esa diferencia.

El área efectiva de un sólido puede ser determinada a partir de experimentos de adsorción. Este fenómeno se refiere al aumento de concentración de una especie determinada en una interfase. Un ejemplo es el recubrimiento de la superficie de un sólido (adsorbente) con moléculas provenientes de un gas (adsorbato).

La adsorción de gases normalmente se representa mediante la relación, a temperatura constante, de la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente en función de la presión parcial. Estas representaciones se denominan *isotermas de adsorción*.

Existen diversos modelos de isotermas de adsorción, los cuales tienen en cuenta las fuerzas de interacción (adsorción física o química), formación de mono o multicapas, condensación capilar, etc.

Uno de los modelos sencillos es el conocido como isoterma de Langmuir. En él se admite que la superficie del sólido consiste de un cierto número de sitios activos sobre los cuales ocurre el fenómeno de adsorción. Si se denomina  $S$  y  $S_{\infty}$  al número de sitios activos totales y ocupados por moléculas del gas, respectivamente, las velocidades de adsorción,  $V_A$ , y desorción,  $V_D$ , se expresarán según

$$\begin{aligned} V_A &= k_A P(S - S_{\infty}) \\ V_D &= k_D S_{\infty} \end{aligned} \tag{2.6}$$

donde  $k_A$  y  $k_D$  son, respectivamente, las constantes de velocidad de adsorción y desorción y  $P$  es la presión del gas. En condiciones de equilibrio dinámico las velocidades de ambos procesos son iguales, por lo tanto de las ecuaciones (2.6) se deriva

$$\theta = \frac{kP}{1 + kP} \tag{2.7}$$

en la que  $\theta = S_{\infty}/S$ , es la fracción de área cubierta y  $k = k_A/k_D$  es la constante de equilibrio.

La fracción de área cubierta puede relacionarse con cantidades experimentales. Si  $q_m$  es el número de moles de adsorbato por gramo de adsorbente necesarios para cubrir la superficie total formando una monocapa y  $q$  el número de moles por gramo de adsorbente adsorbidos a la presión  $P$ , la fracción cubierta será  $\theta = q/q_m$ .

De los experimentos de adsorción se obtiene el volumen adsorbido en función de la presión. En los casos en que el modelo de Langmuir tenga validez es posible, mediante un ajuste de los datos experimentales con la ecuación (2.7), determinar un valor para  $q_m$ . Luego,

si  $A_0$  es el área ocupada por una molécula adsorbida (en  $\text{\AA}^2$ ), el área específica del sólido se puede calcular (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) según

$$A = q_m A_0 N_A \times 10^{-20} \tag{2.8}$$

Brunauer, Emmett y Teller extendieron el tratamiento de Langmuir para el caso de adsorción en multicapas. La isoterma obtenida se denomina, tomando las iniciales de sus autores, isoterma BET. Esta isoterma se aplica en los casos de adsorción de gases a bajas temperaturas, por ejemplo a su temperatura de ebullición. La ecuación representativa de la isoterma BET es

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{cP}{(P_0 - P) \left[ 1 - (c - 1) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]} \tag{2.9}$$

donde  $c$  es una constante que contiene los calores de adsorción de la primera capa y el calor de condensación del gas y  $P_0$  es la presión correspondiente a la formación de un número infinito de capas (presión de saturación).

En la determinación de área específica por aplicación de la isoterma BET es común emplear  $\text{N}_2$  como adsorbato y realizar los experimentos a su temperatura de ebullición (77 K). El ajuste de los datos experimentales permite derivar el valor de  $q_m$ . Luego en base a que para  $\text{N}_2$   $A_0$  es  $16,2 \text{ \AA}^2$ , el empleo de la ecuación (2.8) permite calcular el área específica del sólido.

## 2.2 Caracterización de los sólidos de partida.

Los sólidos empleados en este trabajo fueron  $\text{TiO}_2$  de la firma Mallinckrodt Chemical Works y carbono obtenido, para el trabajo de carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[9]</sup>, por descomposición térmica de sacarosa, de la firma Mallinckrodt Chemical Works, en Ar a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 72 h y posteriormente molido.

A continuación presentaremos la caracterización de estos sólidos.



### 2.2.1 Area específica.

La determinación del área específica de los sólidos fue realizada, por el método (BET), en la División Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K en un equipo marca Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, M 2205.

Los valores obtenidos fueron:

TiO<sub>2</sub>: 9,4 m<sup>2</sup>/g.

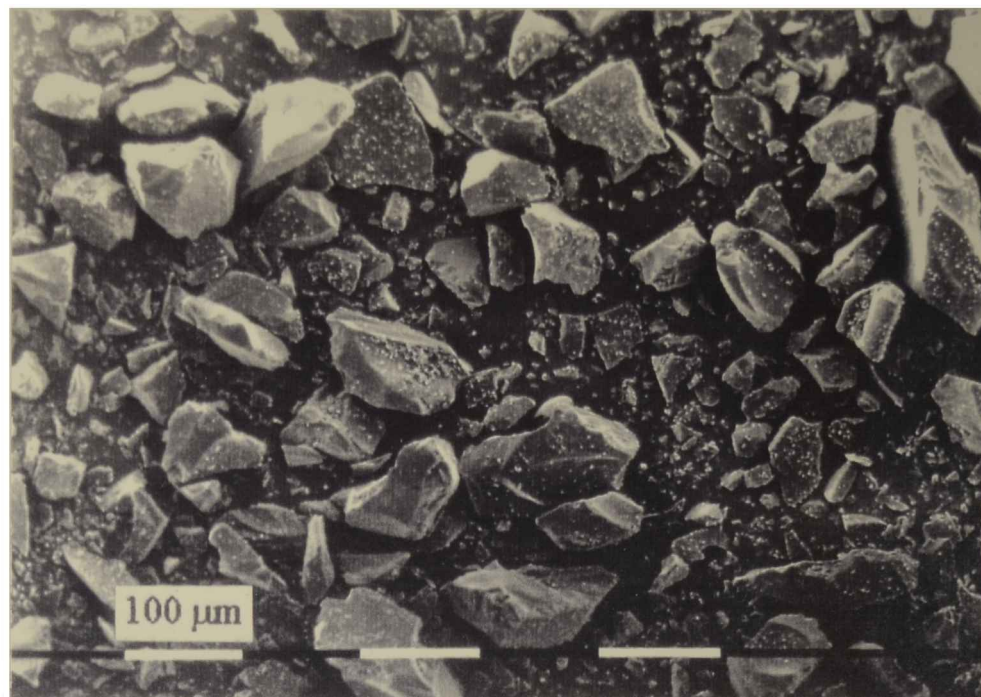
Carbono: 17,5 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2.2 Distribución de tamaño y morfología de las partículas.

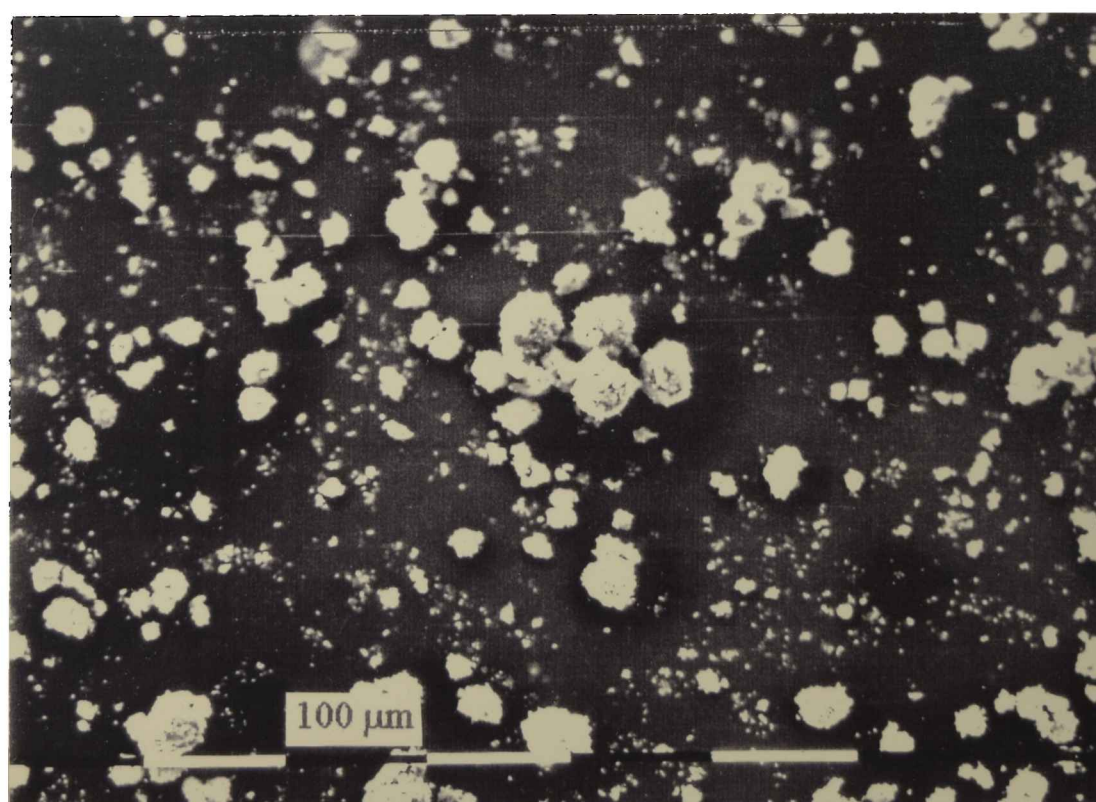
Para realizar la caracterización del tamaño y microestructura de las partículas de carbono y TiO<sub>2</sub> se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido. El trabajo fue realizado en la Sección Caracterización de Materiales del CAB, con un equipo SEM 515 de la firma Philips Electronic Instruments. Para ello se emplearon las imágenes de electrones secundarios.

La figura 2.10 muestra una fotografía SEM representativa del polvo de carbono. En dicha figura se observa una amplia distribución de tamaños de partículas que van desde partículas submicrónicas hasta partículas de 200 µm. La forma de las partículas es de tipo acicular con bordes agudos y superficies lisas.

La fotografía SEM de la figura 2.11 corresponde al TiO<sub>2</sub>. Allí se observa que las partículas son de forma semiesférica y los tamaños oscilan desde menos de 1 µm hasta unos 50-60 µm. La fotografía de la figura 2.12 muestra en detalle la superficie de una de las partículas de TiO<sub>2</sub> y en la que se puede observar que es un aglomerado de pequeñas partículas o granos de 0,2 µm de tamaño medio.



**Figura 2.10:** Conjunto de partículas de carbono.



**Figura 2.11:** Conjunto de partículas de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.12:** detalle de la superficie de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

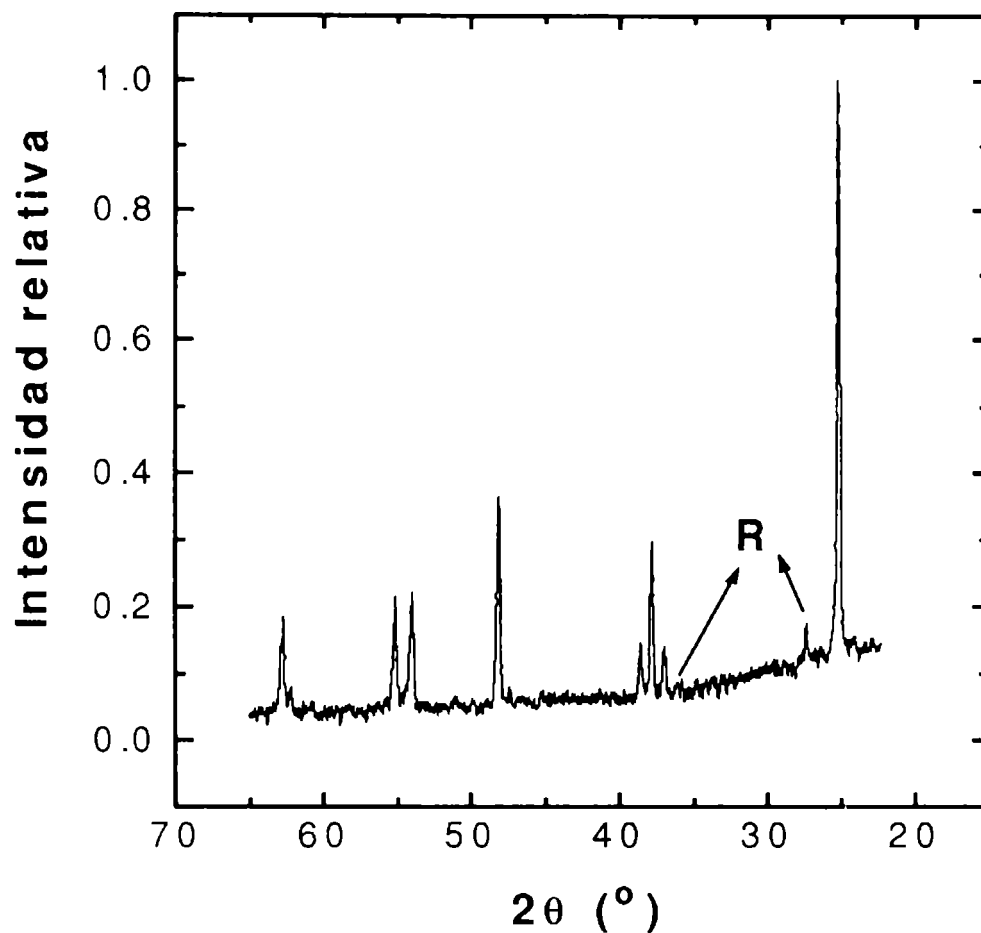
### 2.2.3 Análisis por difracción de rayos X.

Para obtener los difractogramas de rayos X de los sólidos se empleó un difractómetro de polvos marca Philips modelo PW 1310/01. La radiación empleada fue proveniente de un tubo con ánodo de cobre y filtrada con una lámina de níquel (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Se empleó para la calibración del goniómetro una pastilla de silicio como patrón externo, y el barrido efectuado fue de  $1^\circ (2\theta) / \text{min}$ .

El carbono no manifestó ningún grado de cristalinidad por lo que se establece que es amorfo.

Por el contrario, el  $\text{TiO}_2$  exhibió el difractograma presentado en la figura 2.13. A partir de éste y por comparación con la figura 2.9 se infiere que el  $\text{TiO}_2$  es una mezcla de las fases anatasa y rutilo. En la figura 2.13 se han marcado dos de los picos visibles correspondientes al rutilo.

Según fue dicho en § 2.1.2.3, es posible determinar la relación cuantitativa de fases en el caso de fases de igual absorción, como resulta en este caso de fases de igual composición, empleando la ecuación (2.5). Tomando como representativos para cada fase los picos más



**Figura 2.13:** Difractogramas de rayos X correspondiente al  $\text{TiO}_2$  de partida. Con la letra R se destacan dos picos correspondientes a la fase rutilo, mientras que los restantes corresponden a la fase anatasa.

intensos (anatasa:  $2\theta = 25,3^\circ$  ; rutilo:  $2\theta = 27,4^\circ$ ) el valor de la constante  $K$  obtenido por calibración<sup>[16]</sup> es igual a 1,265. Luego tomando la altura de los picos como proporcional a la intensidad de la difracciones, se obtiene que la fracción en peso de anatasa es 0,95.

Se establece, por lo tanto, que el  $\text{TiO}_2$  de partida posee la composición 95%-anatasa-5%-rutilo.

## 2.3 Preparación de las muestras.

Las muestras empleadas en los experimentos de carbocloración (Capítulos 4 y 5) consistieron en mezclas  $\text{TiO}_2$ -carbono de diferente composición. Para ello se prepararon 5 mezclas diferentes de donde se extrajeron porciones que constituyeron las muestras propiamente dichas para los experimentos individuales.

El procedimiento de preparación de las mezclas consistió en la mezcla mecánica de los polvos originales previamente secados durante 1 h a  $140^\circ\text{C}$  en estufa. El procedimiento de

mezclado se realizó en un tubo de vidrio en forma de "Y" adosado a un motor de bajas revoluciones (14 rpm) por un período de 1 h.

La tabla 2.3 resume la denominación y composición (en %m/m de carbono) de las mezclas TiO<sub>2</sub>-C preparadas.

**Tabla 2.3:** mezclas TiO<sub>2</sub>-C empleadas para los experimentos de carbocloración

Muestra	%m/m de carbono
M1	70
M2	30
M3	10
M6	2,5
M5	1,3

El grado de mezcla fue verificado para M1 y M2 en base a las diferencias de masa entre una porción de 10 mg de muestra original y el calcinado durante 10 min en aire a 950 °C. La dispersión no superó en ambos casos el 3 %.

2.4 Lista de símbolos.

$A$	Area específica.
$A_0$	Area ocupada por una molécula adsorbida.
$d$	Espaciado entre planos reticulares paralelos.
$(I_i)_0$	Intensidad de un máximo de difracción característico de un componente "i" puro.
$I_i$	Intensidad de un máximo de difracción característico de un componente "i" en una mezcla.
$k_A$	Constante de velocidad de adsorción.
$k_D$	Constante de velocidad de desorción..
$K_i$	Constante para el componente "i" en la expresión de la intensidad de los máximos de difracción.
$n$	Orden de difracción en la ecuación de Bragg.
$N_A$	Número de Avogadro.

$P$	Presión.
$P_0$	Presión de saturación en la isoterma BET (ecuación (2.9)).
$q_m$	Número de moles adsorbidos para formar una capa con $\theta = 1$ .
$q$	Número de moles adsorbidos.
$S$	Número de sitios activos.
$S_\infty$	Número de sitios activos ocupados.
$V_A$	Velocidad de adsorción.
$V_D$	Velocidad de desorción.
$x_i$	Fracción en peso del componente "i" en la mezcla.
$\lambda$	Longitud de onda de los rayos X.
$\mu$	Coeficiente de absorción másico de rayos X de una mezcla.
$\mu_i$	Coeficiente de absorción másico de rayos X del componente "i" puro.
$\rho_i$	Densidad del componente "i".
$\theta$	Angulo de difracción de Bragg.
$\theta$	Fracción de sitios ocupados.

## 2.5 Referencias.

- [1] Cahn, L. and Schulz, H. R. "Vacuum Microbalance Techniques". Vol. 2, Walker, R. F. (Editor). Plenum Press, New York. 1962.
- [2] Rothenberg, S. J. and Cheng, Y. S., *J. Phys. Chem.* **84**, 1644 (1980).
- [3] Caneiro A. and Chandrasekaran, M. *Scripta Met.* **22**, 1797 (1987).
- [4] Caneiro. A. Bavdaz, P, Fouletier, J. and Abriata, J. P. *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1072 (1982)
- [5] Blazejowski, J. *Thermochim. Acta.* **68**, 233 (1983).
- [6] Ray, S. P. *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 693 (1977).
- [7] Jerez, A. and Alario, M. A. *Thermochim. Acta.* **58**, 333 (1982).
- [8] Fortini, A. J. and Perlmutter, D. D. *AIChE J.* **35**, 1245 (1989).
- [9] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 1990.

- [10] Pasquevich, D. M., and Caneiro, A. *Thermochim. Acta.* **156**, 275 (1989).
- [11] Pasquevich, D. M. *Thermochim. Acta.* **167**, 91 (1990).
- [12] Pasquevich, D. M., Andrade Gamboa, J. J. and Caneiro, A. *Thermochim. Acta.* **209**, 209 (1992).
- [13] Klug, H. P. and Alexander, L. E. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". John Wiley & Sons. New York, 2nd. ed. 1974.
- [14] Ipohorski, M. y Marrapodi, M. R. "Microscopía Electrónica de Barrido". CNEA/TE 31/125. 1975.
- [15] Rabockai, T. "Físico-Química de Superficies". Monografía nº 20, Série de Química. Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Washington, D.C. 1979.
- [16] Spurr, R. A. and Myers, H. *Anal. Chem.* **29**, 760 (1957).

# SEGUNDA PARTE



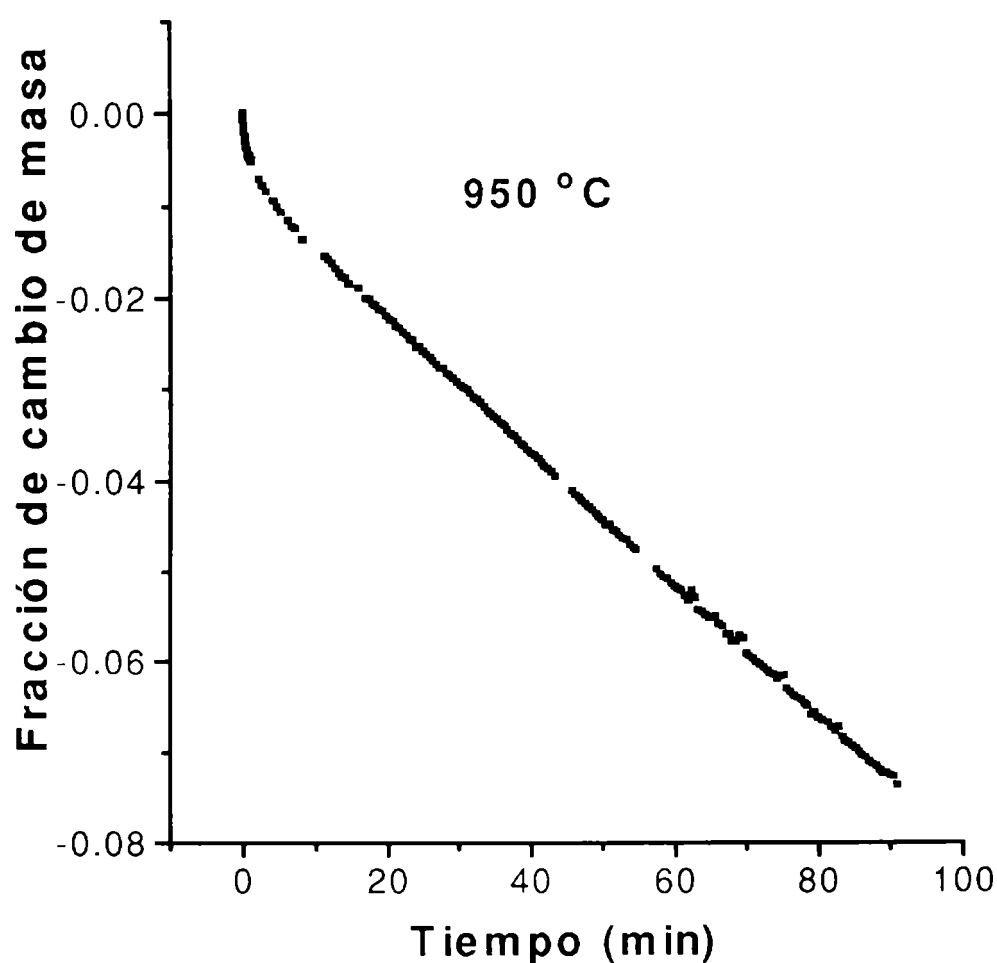
## CAPITULO 3

### SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$

#### 3.1 Resultados previos.

##### 3.1.1 Caracterización termogravimétrica de la interacción $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ .

La interacción entre  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  de partida fue caracterizada en relación a los cambios de masa, empleando el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2 (§2.1.1.2).



**Figura 3.1:** cambio de masa mrelativo nde  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo correspondiente a la reacción  $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ , a 950 °C ( $p(\text{Cl}_2) = 500$  torr., 4 L/h (CNPT)).

Se realizó una medición termogravimétrica a 950 °C, utilizando 40 mg de  $\text{TiO}_2$ , un caudal de gas  $\text{Ar-Cl}_2$  de 4 L/h (CNPT) con una presión parcial de  $\text{Cl}_2$  de 500 torr. En la figura 3.1 se representa el correspondiente cambio de masa relativo en función del tiempo. Esta figura está

mostrando que el  $\text{TiO}_2$  presenta una moderada reactividad frente al  $\text{Cl}_2$ , aunque en comparación con el  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup> (§ 1.2.1), el cual es totalmente no reactivo, aun a 1000 °C, podemos señalar, como característica diferencial, que el  $\text{TiO}_2$  manifiesta una mayor reactividad a la cloración que el  $\text{ZrO}_2$ . En el capítulo 4 se mostrará que el  $\text{TiO}_2$  también es más reactivo a la carbocloración que el  $\text{ZrO}_2$  empleado en las investigaciones previas al presente trabajo<sup>[1]</sup>.

El resultado del experimento de cloración directa del  $\text{TiO}_2$ , representado en la figura 3.1, será interpretado en si mismo y fundamentalmente será empleado para explicar otros comportamientos relevantes de la interacción  $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$  (§ 3.4.3).

### 3.1.2 La interacción $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ y la relación cuantitativa de fases en el $\text{TiO}_2$ .

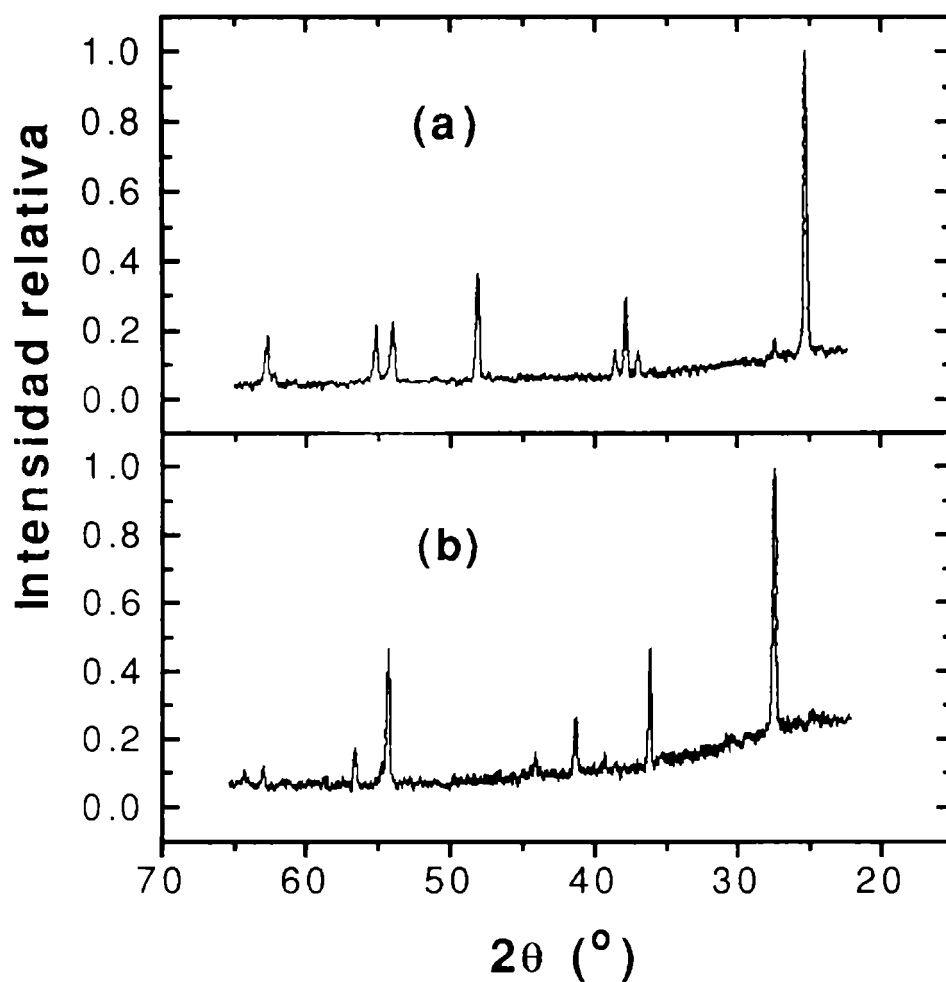
En el capítulo 1 se estableció que el  $\text{TiO}_2$  de partida empleado en el presente trabajo posee la composición 95% anatasa-5% rutilo, como se deriva mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X. En base al antecedente del efecto del  $\text{Cl}_2$  sobre la estabilidad de la fase tetragonal del  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1, 2]</sup> (§ 1.2.1) se decidió verificar una posible modificación de la composición de fases en el  $\text{TiO}_2$  en presencia de una atmósfera de  $\text{Cl}_2$ . Para ello se realizó una determinación por difracción de rayos X de la muestra empleada en el experimento termogravimétrico (Fig. 3.1). El correspondiente difractograma se presenta en la figura 3.2 conjuntamente con el correspondiente al  $\text{TiO}_2$  original. La identificación de los picos (ver figura 2.9) permite establecer que la muestra está compuesta por un 100 % de rutilo. Es decir, al cabo de la interacción con el  $\text{Cl}_2$  (~1,5 h) toda la anatasa contenida en el  $\text{TiO}_2$  original ha transformado a rutilo.

Para verificar si la presencia del  $\text{Cl}_2$  provoca una influencia en particular, se estudió el efecto de un tratamiento térmico durante 4 h a 950 °C en aire del  $\text{TiO}_2$  de partida. Al cabo de dicho tratamiento se registró un difractograma el cual fue totalmente idéntico al correspondiente al  $\text{TiO}_2$  de partida.

Estos resultados permiten establecer una conclusión preliminar de importancia y que por otro lado constituye un resultado original: *el  $\text{Cl}_2$  favorece notablemente la conversión térmica de la anatasa en rutilo en relación al aire.*

El resto de este capítulo versará sobre las investigaciones tendientes a caracterizar e interpretar el efecto del  $\text{Cl}_2$  sobre la transformación de fase anatasa-rutilo. Previamente se dará

una introducción teórica general acerca de diversos aspectos relacionados con las transformaciones y estabilidad de fases en sólidos. Luego se centrará la atención en el caso particular de las fases anatasa y rutilo, lo cual nos permitirá, luego de la presentación del conjunto de resultados experimentales, presentar un mecanismo de interacción para explicar las observaciones efectuadas.



**Figura 3.2:** Difractogramas de rayos-X de la muestra correspondiente al experimento termogravimétrico representado en la Fig. 3.1 (b) y del  $\text{TiO}_2$  original (a).

## 3.2 Transformaciones de fase en sólidos<sup>[3]</sup>.

### 3.2.1 Clasificación termodinámica de las transformaciones de fase.

Una transición de fase involucra el cambio de las variables termodinámicas, de manera continua, como en el caso de la energía libre, o de manera discontinua como ocurre con la entropía, volumen, capacidad calorífica, etc. Estas últimas cantidades termodinámicas están relacionadas con la energía libre a través de derivadas parciales. Para hallar estas relaciones partimos de la definición de energía libre de Gibbs,  $G$

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (3.1)$$

en donde,  $H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura,  $S$  la entropía,  $E$  la energía interna,  $P$  la presión y  $V$  el volumen. De la expresión (3.1) se obtiene

$$\begin{aligned} dG &= dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (3.2)$$

por lo tanto las derivadas de primero y segundo orden se pueden escribir según

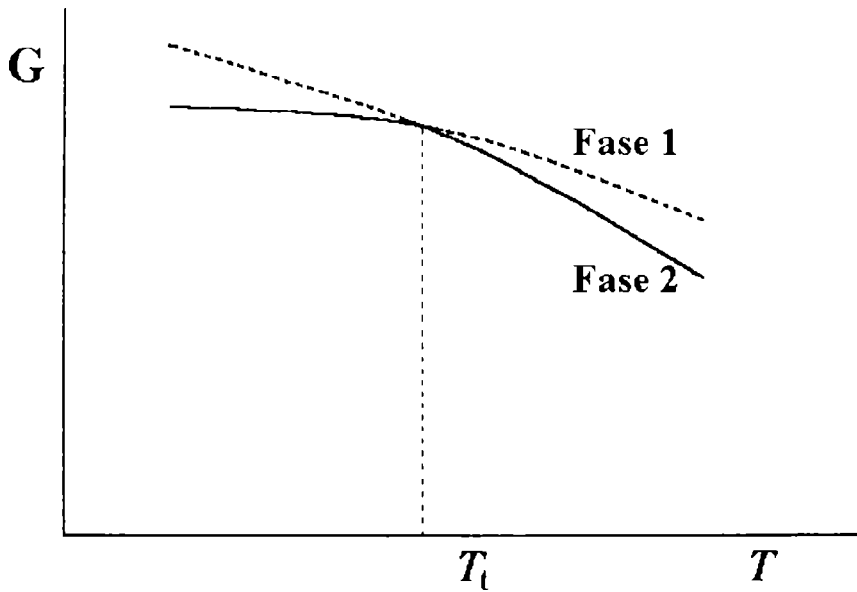
$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V & \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T &= \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta & \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_p}{T} \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \end{aligned}$$

donde  $C_p$  la capacidad calorífica,  $\alpha$  el coeficiente de expansión térmica y  $\beta$  la compresibilidad.

Desde el punto de vista termodinámico, las transformaciones de fase se suelen clasificar de acuerdo con la relación entre la magnitud que sufre un cambio discontinuo y la energía libre. De esta manera las transformaciones se dicen ser del *orden* de la derivada de la energía libre que relaciona a dicha magnitud.

Aquellas transformaciones que impliquen un cambio discontinuo en la entropía y el volumen se denominan transformaciones de *primer orden*, mientras que las que involucran una discontinuidad en la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad, se las llama de *segundo orden*. Las transformaciones de tercer orden y superiores involucran cantidades diferenciales de órdenes superiores.

Tanto en el caso de transiciones de primero como segundo orden, es posible definir una temperatura de transición,  $T_t$  . Para el caso de una transición de primer orden, a la temperatura  $T_t$  las curvas de energía libre para cada una de las fases se intersectan, tal como se representa esquemáticamente en la figura 3.3. En esta figura para temperaturas menores a  $T_t$  la fase 1 es más estable que la fase 2, mientras que para temperaturas mayores a  $T_t$  la fase 2 es la estable. La porción punteada en cada una de las curvas representa estados, que si bien no son estables igualmente pueden presentarse (estados metaestables). La línea punteada a la izquierda de  $T_t$  representa estados subenfriados de la fase 2, mientras que la línea punteada a la derecha de  $T_t$  representa estados sobrecalentados de la fase 1. A la temperatura  $T_t$  las dos fases se hallan en equilibrio y son distinguibles en cuanto a su entropía y su entalpía, de aquí que una transformación de fase de primer orden lleve asociado un calor latente de transformación.



**Figura 3.3:** curvas de enregía libre para dos fases de una sustancia. A la temperatura de transición  $T_t$  las dos fases pueden coexistir en equilibrio.

Existe otro tipo de transformación de fase, mal llamada de segundo orden, en las que la capacidad calorífica tiende a infinito a la temperatura de transición. Este tipo de transición se denomina *lambda* debido a que la curva  $C_p$  vs.  $T$ , en las proximidades de la temperatura de transición se asemeja en su forma a la de la letra griega lambda ( $\lambda$ ).

### 3.2.1.1 Transformaciones de fase irreversibles y estabilidad de fases polimórficas.

Hasta el momento hemos supuesto que durante una transformación de fase pueda existir, a la temperatura de transición, un estado de equilibrio. Es decir la transformación es reversible. No obstante, como ya hemos anticipado en el caso de transformaciones de primer orden, cabe la posibilidad de existencia de estados o fases metaestables. Estos estados están asociados a mínimos locales de energía libre y su formación se debe a cuestiones cinéticas. Por ejemplo, un determinado método de síntesis puede dar lugar a que el sistema no posea la suficiente energía como para fluctuar y caer en un mínimo absoluto de energía libre.

Los estados metaestables transforman a estados estables una vez que se les suministra suficiente energía. Tal transformación es irreversible y no es posible asignar una temperatura de transición. El grado de transformación de un estado metaestable a uno estable dependerá de factores cinéticos, por lo que será función de la temperatura y el tiempo. Lo que ciertamente puede definirse es una temperatura por debajo de la cual la transformación no ocurre.

Las transformaciones irreversibles en sólidos son características entre fases polimórficas de diversos compuestos. Así las transformaciones aragonita a calcita en  $\text{CaCO}_3$ , cúbico a hexagonal o cúbico a monoclinico en sesquióxidos de tierras raras, brooquita a rutilo o anatasa a rutilo en  $\text{TiO}_2$ , son algunos ejemplos de transiciones irreversibles.

En base a consideraciones termodinámicas, se puede esperar que, bajo ciertas condiciones, una de las fases polimórficas de determinado compuesto sea más estable que el resto. Incluso, en algunos casos, a partir de razonamientos cristalquímicos<sup>[4]</sup> es posible predecir cuál es la más estable, o al menos justificar la mayor estabilidad de una fase respecto de otras. No obstante, es importante destacar que todo esto es estrictamente válido para un sólido de composición definida (estequiometría, contenido de impurezas, etc.). La presencia de impurezas y otros defectos, o el cambio de la estequiometría, puede alterar la estabilidad relativa de fases polimórficas de una sustancia. Así, por ejemplo, la presencia de  $\text{Sr}^{2+}$  en la aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) produce que dicha fase sea más estable que la calcita<sup>[3]</sup>. Las mismas consideraciones cristalquímicas a las que se hizo referencia más arriba<sup>[4]</sup> permiten interpretar, para ciertos compuestos, los efectos de los dopantes sobre la estabilidad de sus fases. Por otro lado, el  $\text{ZrO}_2$  existe en la fase cúbica a altas temperaturas (§1.2.1) pero en esas condiciones esta fase está estabilizada por la presencia de defectos de oxígeno<sup>[3]</sup> (no estequiometría). En algunos casos en los que el porcentaje de defectos es elevado (10 a 20%) la estructura original con defectos al azar puede transformarse en una estructura ordenada más estable ya que el aumento de entalpía asociado con el ordenamiento puede compensarse por la disminución de entropía (ecuación (3.1)). Un caso típico es el de las fases intermedias basadas en estructuras de desplazamiento<sup>[5]</sup>, como ocurre, por ejemplo, para los óxidos de W, Mo, Re y Ti. En este caso una gran concentración de vacancias de oxígeno puede ser eliminada, previo

ordenamiento de vacancias y posterior desplazamiento de planos cristalográficos en los que poliedros de coordinación de oxígeno pasan a compartir aristas o caras, en lugar de sólo vértices. Esto da origen a una serie homóloga de fases, denominadas fases de Magnéli, que para el caso del  $\text{TiO}_2$  defectuoso en oxígeno, posee la fórmula general  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , habiéndose detectado siete fases estequiométricas ( $n = 4, 5, \dots, 10$ )<sup>[6, 7]</sup>. Cuanto más bajo es  $n$ , mayor grado de no estequimetría en oxígeno se está acomodando al formar estas fases. El límite para  $n = \infty$  corresponde a  $\text{TiO}_2$ .

En el parágrafo § 3.3.3, se describirá en detalle las condiciones experimentales de estabilización en el caso de las fases del  $\text{TiO}_2$ .

Una descripción completa de las condiciones bajo las cuales se define la estabilidad de una fase, debe incluir, además de la composición, características morfológicas tales como, tamaño de partícula<sup>[3, 8]</sup> y área específica<sup>[3, 8]</sup>. Si bien, no hay una marcada influencia de estas propiedades, ciertas fases de alta temperatura existen a temperatura ambiente solo en la forma de partículas de dimensiones reducidas<sup>[9]</sup>.

Dado que para establecer las características asociadas a una transformación de fase, es necesario tener en cuenta una serie de condiciones, tal como se enunció arriba, resulta difícil establecer comparaciones entre los resultados de los diferentes autores, ya que no necesariamente las condiciones experimentales o las características de las muestras serán en cada caso las mismas.

### **3.2.2 Clasificación estructural de las transformaciones de fase.**

El tratamiento termodinámico sobre transformaciones de fase da sólo una visión macroscópica del fenómeno. Si bien se puede correlacionar las características termodinámicas con las estructurales de las fases particulares, es necesario además, para la comprensión de los mecanismos asociados a una transformación, conocer los cambios y relaciones estructurales entre las fases involucradas.

Para el caso de una transformación de primer orden, las fases involucradas tendrán diferentes energías internas. Por lo tanto habrá una diferencia entre las energías de los enlaces. Buerger<sup>[3]</sup> propuso una clasificación de las transformaciones de fase sobre la base de cambios estructurales que involucran a la coordinación primaria (primeros vecinos) o de órdenes superiores (segundos vecinos, terceros vecinos, etc.). En esta clasificación se relacionan las

barreras de energía potencial con los cambios estructurales. Así las transformaciones que involucren cambios de la coordinación primaria tendrán asociados cambios de energía mayores en relación a aquellas transformaciones que involucren coordinaciones secundarias o mayores.

La clasificación de Buerger es la siguiente:

- (i) Transformaciones que involucran la coordinación primaria.
  - (a) reestructiva (lenta)
  - (b) dilatacional (rápida)
- (ii) Transformaciones que involucran la coordinación secundaria.
  - (a) reestructiva (lenta)
  - (b) distorsional (rápida)
- (iii) Transformaciones que involucran desorden
  - (a) sustitucional (lenta)
  - (b) rotacional (rápida)
- (iv) Transformaciones que involucran cambios en el tipo de enlace (lenta)

Los cambios en la coordinación primaria pueden ocurrir por medio de una transformación *reestructiva*, en la que los enlaces asociados a los primeros vecinos se rompen y, posteriormente, se forman nuevamente. Tal tipo de transformación suele tener asociada una alta energía de activación, por lo tanto es, generalmente, lenta. Una transformación reestructiva no requiere que haya alguna relación entre las simetrías de las fases involucradas. Un ejemplo es la transformación de aragonita a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en la que el número de coordinación del Ca cambia de 9 a 6.

Los cambios de la coordinación primaria pueden tomar lugar a través de un mecanismo *dilatacional*, como ocurre para el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en su transformación de la estructura tipo CsCl a la estructura tipo NaCl. Aquí una dilatación a lo largo de una diagonal del cubo en la estructura tipo CsCl (dirección  $[111]$ ) permite la adopción de la estructura tipo NaCl en la que se preserva la simetría asociada con el eje de dilatación.

Muchas transformaciones que involucran cambios en coordinaciones de orden superior también pueden ocurrir a través de la ruptura de los enlaces primarios. Por lo tanto las características de esta transformación *reestructiva*, son similares a las de las transformaciones reestructivas que involucran sólo la coordinación primaria.



En algunas transformaciones, los cambios en la coordinación de orden superior pueden ocurrir a raíz de la distorsión de los enlaces primarios. Este tipo de transformaciones se denominan *distorsionales*.

Las transformaciones orden-desorden están clasificadas como *rotacionales* y *sustitucionales*. Las transformaciones que involucran desorden son, desde el punto de vista termodinámico, de segundo orden o superior. Las transformaciones rotacionales son similares a las distorsionales y las sustitucionales son las típicas de metales y aleaciones.

Finalmente, las transformaciones que involucran cambios en el tipo de enlaces se refieren a aquellas transformaciones en las que ocurre un marcado cambio en la naturaleza de los enlaces. Un ejemplo típico es la transformación que involucra las fases grafito y diamante en el carbono.

#### **3.2.2.1 Relaciones estructurales entre fases y topotaxis en transformaciones de fase.**

Las relaciones estructurales y de orientación entre las fases asociadas a una transformación dan una pista muy importante acerca del mecanismo. El término *topotaxis* es empleado para describir las relaciones tridimensionales entre las estructuras cristalinas de las fases inicial y final, del mismo modo que el término *epitaxis*, es utilizado para describir las relaciones de orientación bidimensionales en la formación de una fase sobre la superficie de otra. Una transformación es considerada *topotáctica* si la estructura cristalina de la fase producto exhibe al menos un elemento de simetría en común con la estructura de la fase inicial y si la transformación ocurre en el seno de la fase inicial. El grado de correlación entre las estructuras de ambas fases determina el grado de topotaxis. Por ejemplo, en el caso de una transformación de tipo distorsional, debido a que los enlaces asociados a la coordinación primaria no se rompen, existirá un alto grado de topotaxis. Por el contrario en el caso de una transformación reconstructiva tendrá pocas o nulas características topotácticas y por lo tanto no exhibirá, prácticamente, topotaxis. La transformación dilatacional del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mencionada antes es topotáctica.

#### **3.2.3 Cinética de las transformaciones de fase.**

Una vez alcanzadas las condiciones experimentales necesarias para que una transformación de fase ocurra (ya sea reversible o irreversible), es muy poco probable que todos los átomos de la estructura inicial adopten simultáneamente las posiciones correspondientes a la fase final. Consecuentemente, las transformaciones tienden a transcurrir

a través de la formación de un *núcleo* que posee la estructura de la fase final y el posterior *crecimiento* de ese núcleo a expensas de las regiones no transformadas.

La formación de núcleos de la nueva fase involucran la formación, debido a fluctuaciones por agitación térmica, de pequeñas regiones de la nueva fase denominadas *embriones*. La formación de los embriones lleva asociada un cambio en la energía libre compuesto de dos términos: el de volumen (negativo y decreciente con el tamaño) y el de superficie (positivo y creciente con el tamaño). Para tamaños pequeños predomina el término de superficie, mientras que para tamaños grandes predomina el término de volumen. Por lo tanto existe un tamaño crítico por encima del cual la variación de energía libre con el aumento de tamaño es negativa. Los embriones que alcanzan dimensiones superiores a la crítica pueden seguir existiendo y adoptan la "categoría" de núcleo.

Existen dos tipos de nucleación, los cuales dependen de la naturaleza de la fase inicial. La nucleación se denomina *homogénea* en el caso en que todos los elementos de volumen de la fase inicial son química, energética y estructuralmente idénticos. La nucleación homogénea es un fenómeno aleatorio. Por otro lado, la mayoría de los sólidos contienen ciertas imperfecciones (vacancias, impurezas, dislocaciones, bordes de grano, etc.) que actúan como centros de nucleación *heterogénea*, por lo tanto la nucleación homogénea casi nunca ocurre.

La velocidad de nucleación se define como el número de núcleos que se forman por unidad de volumen de fase inicial y por unidad de tiempo. La mayoría de las transformaciones de fase ocurren a través del crecimiento de un número limitado de núcleos. El fenómeno de nucleación es común a todos los tipos de transformaciones de fases.

El crecimiento de los núcleos implica que los átomos de la fase inicial deban transferirse a través de la interfase hacia la fase final, de manera que en este fenómeno está involucrada la difusión atómica en el sólido, el cual es un proceso activado. Las expresiones de velocidad de crecimiento de la nueva fase se expresan como producto de una función de la temperatura que contiene la energía de activación (del tipo Arrhenius) y una función del grado de transformación (del tipo de la ecuación (1.9)).

La velocidad de la transformación estará determinada por la velocidad a la cual ocurren los dos fenómenos: la nucleación y el crecimiento.

Existe un tipo de transformación, característica de algunos metales o aleaciones, que no involucra difusión atómica y que es denominada *martensítica*, por analogía con la transformación de austenita a martensita en aceros. Estas transformaciones, que normalmente

toman lugar debido a una variación de la temperatura, suceden con extrema rapidez (hasta incluso a la velocidad del sonido), gracias a un movimiento cooperativo de átomos no activado que involucran distancias inferiores a las distancias interatómicas. Este tipo de transformación lleva asociado una distorsión mecánica y se caracteriza por la existencia de planos interfaciales cristalográficamente equivalentes. Un ejemplo de transformación martensítica en sistemas cerámicos es la transformación irreversible en  $\text{ZrO}_2$  de tetragonal a monoclínica la cual, como fue mencionado (§ 1.2.1) es acelerada por una atmósfera de  $\text{Cl}_2$ .

### 3.3 Las fases anatasa y rutilo del $\text{TiO}_2$ .

#### 3.3.1 Cristalografía.

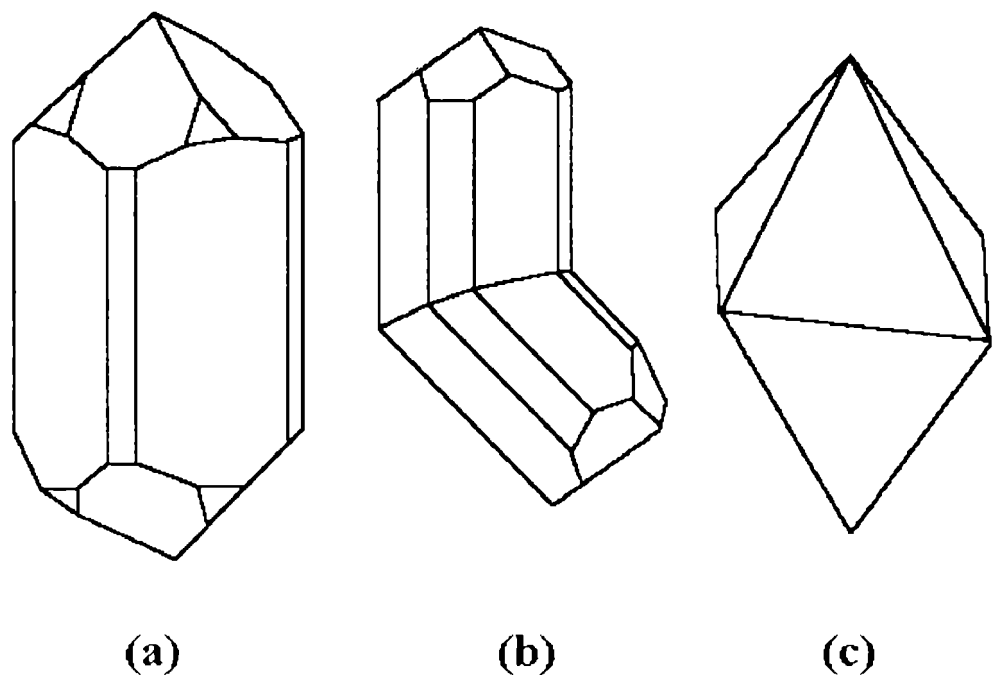
A la presión atmosférica se conocen 3 fases sólidas cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : anatasa, brooquita y rutilo. Todas se encuentran formando monocristales en la naturaleza<sup>[10]</sup>, mientras que los métodos de síntesis<sup>[7, 11, 12, 13]</sup> dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases. Dado que el  $\text{TiO}_2$  empleado en las investigaciones del presente trabajo es una mezcla 95 % anatasa-5% rutilo (Capítulo 2), centraremos la atención en estas dos fases.

##### 3.3.1.1 Hábitos característicos de la anatasa y rutilo.

El crecimiento de un monocristal llevado a cabo en condiciones adecuadas de equilibrio, ya sea por la naturaleza o por el hombre, se caracteriza por el desarrollo de un cuerpo limitado por un conjunto de caras que dan a las sustancias sólidas cristalinas su aspecto (bello) simétrico. Las condiciones adecuadas para el crecimiento de un cristal con la máxima simetría permitida por la disposición interna de sus constituyentes atómico-moleculares, son logradas a partir de enfriamientos controlados de la sustancia fundida, a partir de enfriamientos o evaporación de sus soluciones saturadas, o por sublimación<sup>[14]</sup>. La geometría de un cristal se define con el término *hábito* cristalino. Así se habla de hábitos cúbicos, octaédricos, cubo-octaédricos, aciculares, etc. El hábito es una característica de cada sustancia y varias sustancias pueden presentar el mismo hábito. Para una dada sustancia el hábito puede ser alterado por la presencia de impurezas, las cuales interfieren las condiciones de crecimiento. Por ejemplo el  $\text{NaCl}$  normalmente posee hábito cúbico<sup>[15, 16]</sup>, mientras que si se hace crecer a partir de una solución saturada que contenga urea, los cristales resultantes exhiben un hábito octaédrico<sup>[16]</sup> o cúbico-octaédrico<sup>[15]</sup>. En ocasiones, ciertos cristales muestran elementos de simetría adicionales. Es el caso de la formación de *maclas*. Por ejemplo para las maclas de contacto el crecimiento del cristal es equivalente a la unión de monocristales en forma simétrica por un plano denominado plano de macla.

Tanto la anatasa como el rutilo pertenecen al sistema tetragonal, por lo que sus Habitos deberan ser algunas de las combinaciones permitidas por este sistema cristalográfico.

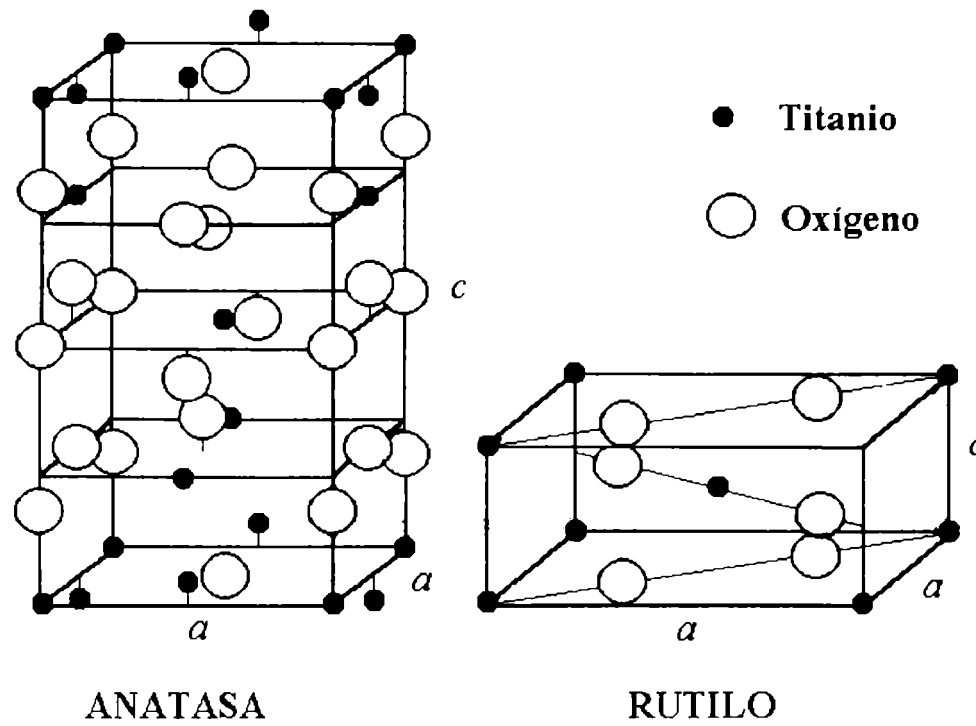
La figura 3.4 muestra los hábitos característicos de la anatasa y el rutilo<sup>[10]</sup> . El rutilo cristaliza como prismas tetragonales (a) y es típico que exhiba maclas de contacto llamadas en codo (b). La anatasa presenta normalmente un hábito bipiramidal tetragonal (c).



**Figura 3.4:** Habitos de característicos de rutilo y anatasa. En (a) y en (b) se representan, respectivamente, un prisma tetragonal y una macla en codo típicas del rutilo. En (c) se representa una bipirámide tetragonal típica de la anatasa.

**3.3.1.2 La estructura interna. Celdas unitarias de la anatasa y rutilo.**

La descripción de la disposición atómica interna se realiza mediante la mínima porción del cristal que por desplazamiento periódico en las tres direcciones del espacio reproduce el cristal por completo. Los períodos de estos desplazamiento definen un paralelepípedo elemental denominado celda unidad o unitaria. Ya anticipamos que la anatasa y el rutilo pertenecen al sistema tetragonal, por lo tanto sus celdas unitarias serán las correspondientes a una de las redes de Bravais tetragonales, para las que los tres ángulos interaxiales equivalen 90 ° y es necesario definir sólo dos parámetros de red (*a* y *c*). Las correspondientes celdas unitarias<sup>[17]</sup> se representan en la figura 3.5. La descripción de la estructura interna dada por estas celdas involucra, no sólo sus dimensiones, sino, también, la ubicación de cada átomo particular. Esta información se reúne en la tabla 3.1.



**Figura 3.5:** Celdas unitarias tetragonales para anatasa y rutilo. En cada figura se indican los parámetros de red,  $a$  y  $c$  (aristas de las celdas). Los ángulos interaxiales son todos iguales a  $90^\circ$ .

El estudio de la relación entre estructura interna y hábito, o la interpretación de la interacción de los rayos X, entre otras, requiere de la identificación de los planos cristalográficos definidos por tres parámetros ( $hkl$ ) denominados índices de Miller. Estos índices se obtienen como los recíprocos de las intersecciones de los planos, en unidades relativas a los parámetros de red, con los ejes cristalográficos en el sistema correspondiente y llevados a una relación equivalente de números enteros más pequeños. Una terna ( $hkl$ ) define un conjunto de planos paralelos igualmente espaciados en la cantidad  $d_{hkl}$ . Para el sistema tetragonal el espaciado interplanar viene expresado por<sup>[18]</sup>

$$d_{hkl} = \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Combinando la ecuación (3.3) con la expresión correspondiente a la ley de Bragg (ecuación (2.1)) obtenemos<sup>[nota 1]</sup>

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

que da la relación entre el ángulo de difracción y el correspondiente conjunto de planos (hkl). La ecuación (3.4) permite, a partir del conocimiento de los parámetros de red, realizar la asignación (hkl) ("indexación") de los máximos de difracción, o de manera inversa, una vez conocida la indexación correcta de los máximos en un difractograma de polvos, se puede calcular, para un sólido perteneciente al sistema tetragonal, los parámetros de red mediante una minimización de la función  $|\text{sen } \theta_{hkl}(\text{observado}) - \text{sen } \theta_{hkl}(\text{calculado})|$ .

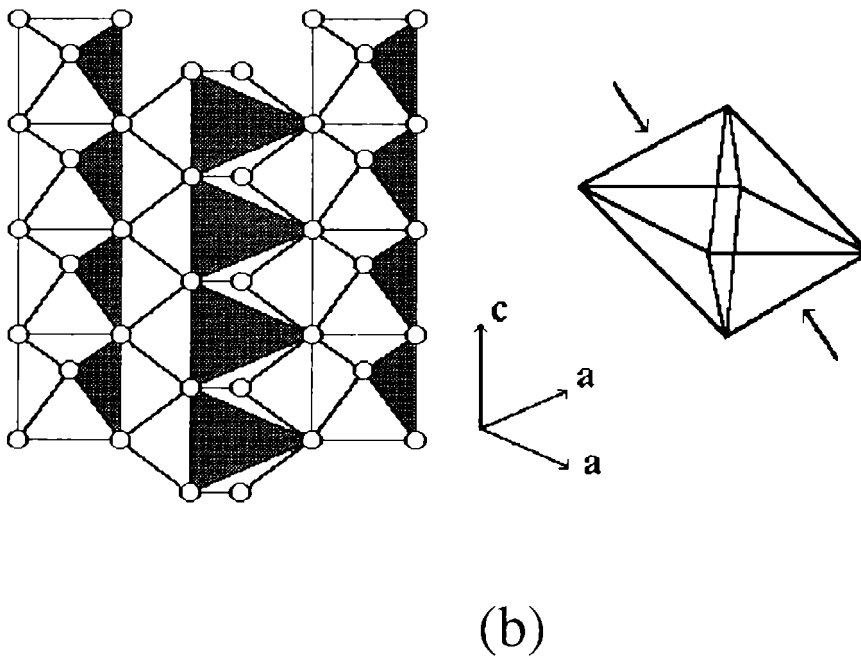
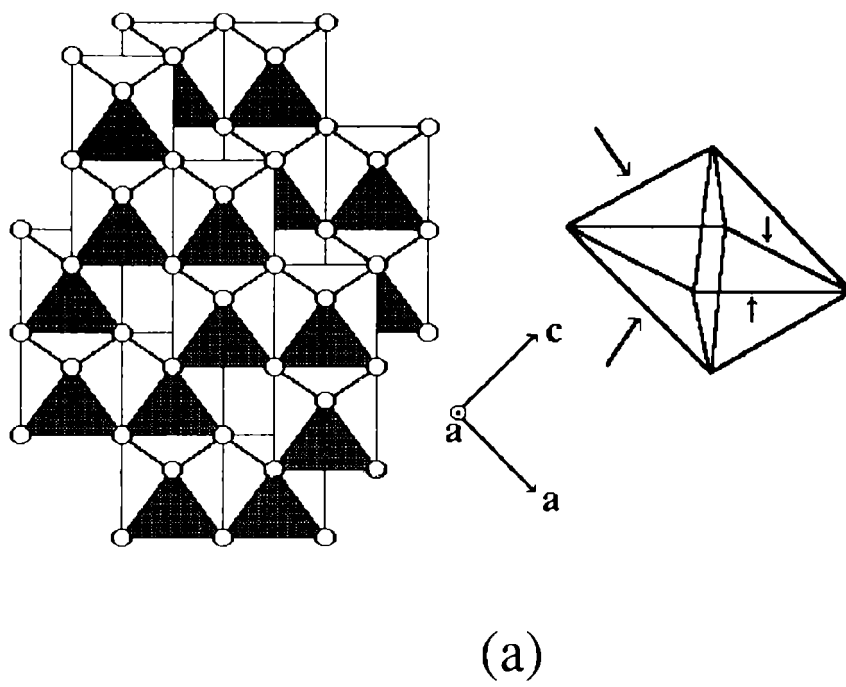
Las estructuras de la anatasa y el rutilo también suelen ser descriptas como derivadas de empaquetamientos de átomos de oxígenos, que por no ser estrictamente compactos se los denomina "seudocompactos". En ambas estructuras la mitad de sitios octaédricos estan ocupados con átomos de titanio. En la anatasa el empaquetamiento pseudocompacto es cúbico y en el rutilo es hexagonal.

**Tabla 3.1:** características cristalográficas de las fases anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub>.

	Anatasa	Rutilo
Grupo espacial <sup>[19]</sup>	<i>I4<sub>1</sub>amd</i> (Nº 141)	<i>P4<sub>2</sub>mm</i> (Nº 136)
<i>a</i> (Å)	3,7845	4,5937
<i>c</i> (Å)	9,5143	2,9587
<i>V</i> = <i>a</i> <sup>2</sup> <i>c</i> (Å <sup>3</sup> )	136,27	62,435
<i>Z</i> [*]	4	2
<i>M</i> (uma)	79,9	79,9
$\delta=[ZM/(N_A V)] \times 10^{24}$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>[**]</sup>	3,8940	4,2495
Posición de Ti <sup>[#]</sup>	4( <i>a</i> ): 0,0,0	2( <i>a</i> ): 0,0,0
Posición de O <sup>[#]</sup>	8( <i>e</i> ): 0; 0; 0,20806	4( <i>f</i> ): 0,30478; 0,30478; 0

\* número de unidades fórmula por celda unitaria.  
 \*\* densidad teórica. N<sub>A</sub> es el número de Avogadro.  
 # La nomenclatura antepuesta a las coordenadas atómicas es la notación de Wyckoff para la posición<sup>[19]</sup>

En base a ésto podemos dar una representación alternativa de las estructuras de la anatasa y el rutilo, mediante la disposición relativa de los octaédros de coordinación TiO<sub>6</sub>. La misma se presenta en las figuras 3.6 a y b, en la que los círculos blancos representan los átomos de oxígeno y los sectores sombreados corresponden a los planos pseudocompactos (112) y (200) para anatasa y rutilo respectivamente. En cada una de las figuras 3.6 a y b se

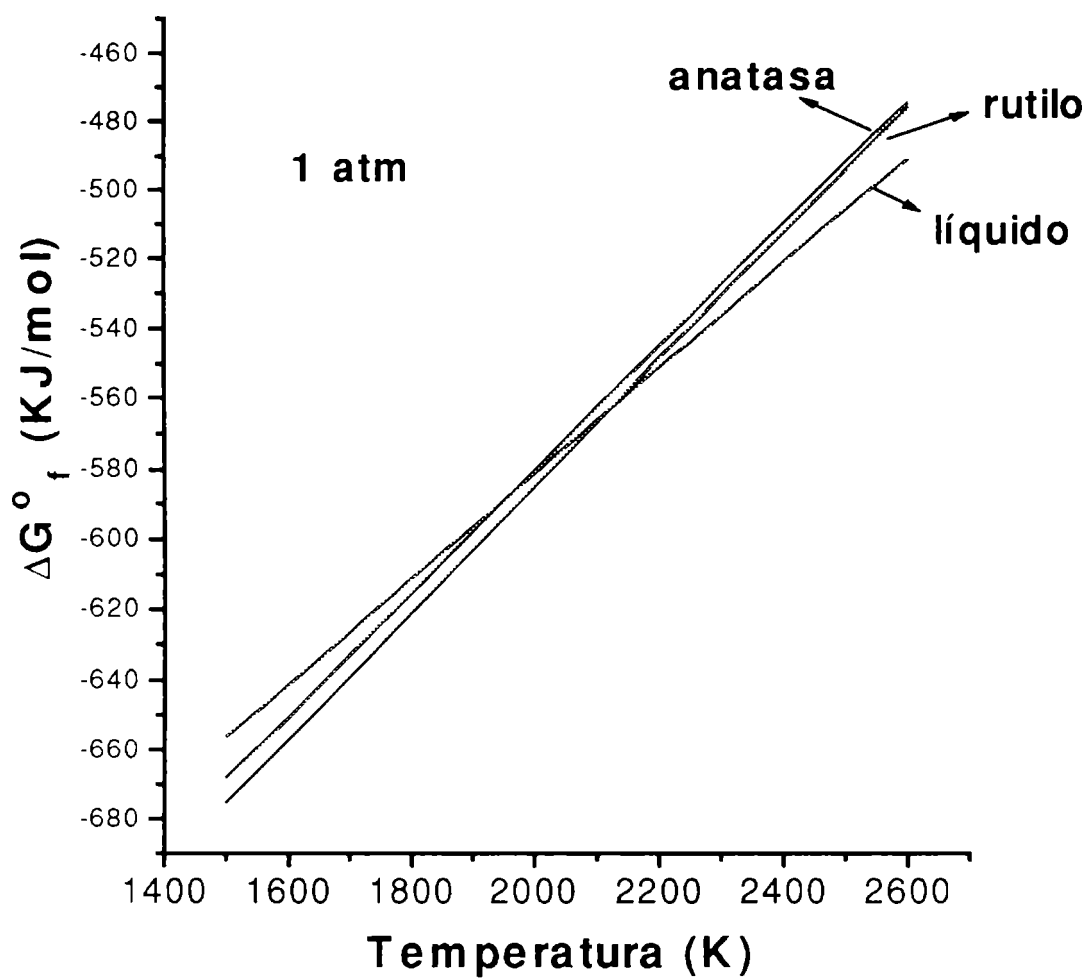


**Figura 3.6:** Disposición de los octaedros de coordinación  $\text{TiO}_6$  en anatasa (a) y rutilo (b). Las partes sombreadas en cada caso destacan sucesivos planos pseudocompactos de átomos oxígeno, (112) y (200) para anatasa y rutilo respectivamente. A la derecha de cada figura se destaca las direcciones cristalográficas y un octaedro representativo en el que se señala las aristas compartidas con otros octaedros: cuatro para anatasa y dos para rutilo.

agrega un octaedro representativo en el que se señalan las aristas compartidas con otros octaedros (cuatro para anatasa y 2 para rutilo).

### 3.3.2 Estabilidad termodinámica.

La figura 3.7 muestra los diagramas de energía libre estándar de formación para anatasa, rutilo y  $\text{TiO}_2$  líquido, realizados en base a datos obtenidos de la referencia [20].



**Figura 3.7:** Energía libre estándar de formación en función de la temperatura y a 1 atm de presión para las fases del  $\text{TiO}_2$ , anatasa, rutilo y líquido.

La temperatura de la intersección de la línea del líquido con la línea del rutilo es el punto de fusión normal (estable) de esta fase ( $\sim 2120$  K). Por debajo de esta temperatura la fase estable a la presión de 1 atm es el rutilo, mientras que para temperaturas mayores, la fase estable es el líquido. La anatasa es inestable en el rango de temperaturas mostrado por la figura 3.7, aunque existe en forma metaestable. La temperatura correspondiente a intersección de la curva del líquido con la curva de la anatasa ( $\sim 1980$  K) es el punto de fusión normal (metaestable) de esta fase. En el gráfico de la figura 3.7 se aprecia que a medida que la temperatura aumenta las líneas de rutilo y anatasa tienden a intersectarse para alguna temperatura, por sobre la cual la



anatasa resultaría más estable que el rutilo; no obstante bajo esa situación ambas fases sólidas son inestables en relación al líquido. Las temperaturas a las que se realizaron todos los experimentos del presente trabajo ( $\leq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) están por debajo de la temperatura de fusión de la anatasa, por lo que bajo nuestras condiciones experimentales, el orden de estabilidad creciente es: líquido-anatasa-rutilo.

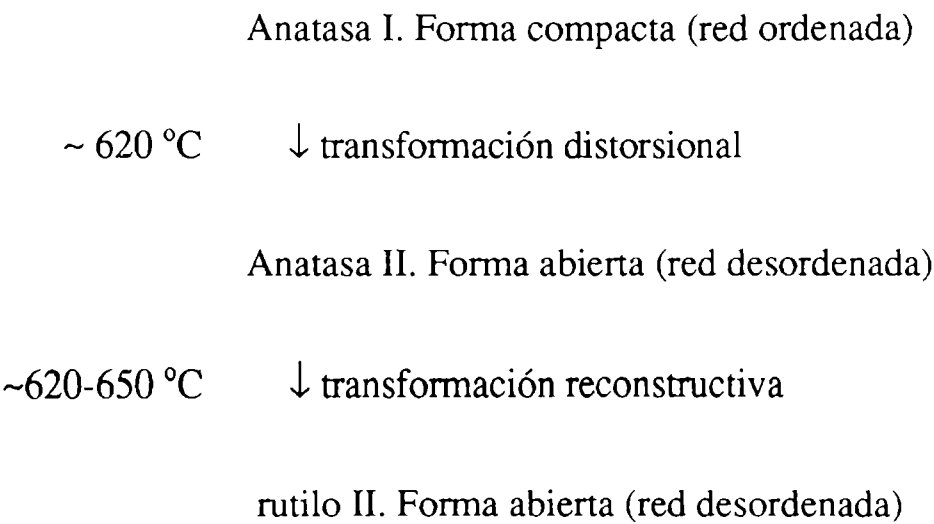
Finalmente, se puede verificar lo dicho respecto que la transformación de anatasa a rutilo es irreversible y, de esta manera, no es posible definir una temperatura de transición sino una temperatura por encima de la cual la transformación es apreciable.

### 3.3.3 La transformación de fase anatasa-rutilo.

#### 3.3.3.1 Mecanismo de la transformación.

A partir de las estructuras de anatasa y rutilo representadas en la figura 3.6 podemos ver que no existe la posibilidad que la transformación de anatasa a rutilo transcurra mediante una simple deformación de la los octaedros  $\text{TiO}_6$ . Es necesaria la ruptura de enlaces para que la transformación tenga lugar. Esta transformación se clasifica, dentro del esquema de Buerger, como reconstructiva e involucrando la coordinación secundaria<sup>[3, 8]</sup> (tipo (ii.a)). Por lo tanto la energía de activación asociada ( $100\text{-}180\text{ Kcal/mol}$ <sup>[8, 21]</sup>) es elevada y, consecuentemente, la transformación es lenta. El mecanismo involucra los fenómenos de nucleación y crecimiento, y es probable que la energía de activación del primero sea mucho mayor<sup>[8]</sup>.

Algunos autores señalan que, previo a la transformación, la celda unidad de la anatasa sufre una expansión<sup>[8, 22]</sup> la cual se interpreta como una transformación distorsional<sup>[8]</sup> (tipo (ii.b)). Una descripción completa de la transformación es<sup>[8]</sup>

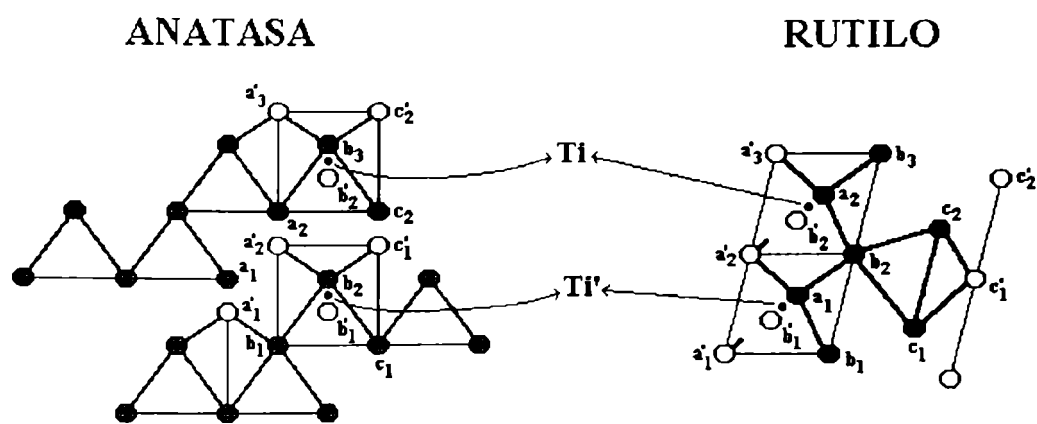


>650 °C      ↓ transformación distorsional

#### rutilo I. Forma compacta (red ordenada)

No obstante a que esta posible descripción de la transformación anatasa-rutilo esté dada desde el punto de vista estructural, solamente Shannon y Pask<sup>[21]</sup> dan una descripción detallada de los cambios en la red de la anatasa que conducen a la red del rutilo, en base a un estudio de la transformación de monocristales de anatasa. En dicho trabajo<sup>[21]</sup> se establece que el rutilo obtenido sobre la superficie del cristal de anatasa es policristalino y su crecimiento presenta orientación preferencial. De allí se establece que en la transformación los planos pseudocompactos de oxígenos (112) de la anatasa se retienen como planos pseudocompactos (200) en rutilo (ver figuras 3.6 a y b). Dado que las distancias interplanares para los planos (112) en anatasa y (200) en rutilo son similares (de la ecuación (3.3) se deduce  $d_{112} = 2,336 \text{ \AA}$  y  $d_{200} = 2,297 \text{ \AA}$ ), se supone que la mayor parte de los rearrreglos atómicos ocurren dentro de estos planos. Teniendo en cuenta la disimilaridad entre las estructuras de la anatasa y el rutilo no se puede esperar para la transformación un alto grado de topotaxis. Dado que no se preserva ningún eje de simetría, la transformación no posee marcadas características topotácticas. No obstante, este cambio de fase no se caracteriza por una orientación al azar del producto, por lo tanto se puede clasificar como un caso intermedio de topotaxis.

En la figura 3.8 se da la descripción de Shannon y Pask sobre los cambios en los planos (112) de la anatasa que justifican sus observaciones experimentales<sup>[21]</sup>. En esta figura se representa a la izquierda una porción de un plano 112 de la anatasa cuyos átomos de oxígeno se destacan en gris oscuro. El resto de los átomos de oxígeno necesarios para realizar la descripción, representados en blanco, pertenecen a un plano inferior. El punto central en los dos octaedros  $\text{TiO}_6$  representan los átomos de titanio ( $\text{Ti}$  y  $\text{Ti}'$ ) coordinados a los oxígenos  $a_2b'_2c_2a'_3b_3c'_2$  y  $b_1b'_1c_1a'_2b_2c'_1$ , en uno y en otro caso. La adopción de la estructura de rutilo requiere de un movimiento coordinado de átomos de oxígeno y titanio. La estructura de rutilo representada a la derecha de la figura 3.8, destaca un plano pseudo compacto (200) (los átomos en gris pertenecen al mismo plano) y establece la relación con la disposición de átomos en la anatasa. Una observación cuidadosa de esta figura nos permite notar que el cambio de una estructura a otra involucra la ruptura de los enlaces  $\text{Ti}'\text{-c}_1$ ,  $\text{Ti}'\text{-c}'_1$ ,  $\text{Ti}\text{-c}_2$  y  $\text{Ti}\text{-c}'_2$  en la anatasa y la formación de enlaces  $\text{Ti}\text{-a}'_2$ ,  $\text{Ti}\text{-b}_2$ ,  $\text{Ti}'\text{-a}_1$  y  $\text{Ti}'\text{-a}'_1$  en rutilo. En términos generales, se necesita romper dos de los seis enlaces  $\text{Ti}\text{-O}$  de la anatasa que luego se forman nuevamente en el rutilo. En un punto medio del cambio de posición de los átomos de titanio de la anatasa a sus nuevos sitios octaédricos en el rutilo, la coordinación de los átomos de



**Figura 3.8:** Relación entre estructuras que da cuenta de la transformación de anatasa a rutilo. Los átomos de oxígeno sombreados pertenecen, antes de la transformación, a un plano pseudocompacto (112), y luego de la transformación constituyen el plano pseudocompacto (200) en el rutilo. En cada figura en el centro de los dos octaedros  $\text{TiO}_6$  resaltados, los dos átomos de Ti están representados con puntos negros.

titanio es de cuatro oxígenos como primeros vecinos y dos oxígenos como segundos vecinos. La energía de activación de la transformación estará compuesta de dos términos<sup>[7, 21]</sup>: la energía asociada a las tensiones que deben superar los átomos de oxígeno en el plano pseudo compacto para adoptar la nueva configuración, y la energía necesaria para romper dos enlaces Ti-O. Otros posibles desplazamientos, compatibles con las relaciones estructurales entre las fases involucran la ruptura de mayor número de enlaces Ti-O<sup>[21]</sup> por lo que son energéticamente menos favorables.

### 3.3.3.2 Efecto de atmósfera e impurezas sobre la transformación.

La transformación de fase anatasa-rutilo ha sido estudiada por diversos investigadores<sup>[8, 12, 23-31, 36]</sup>. La temperatura a la cual la transformación ocurre depende de la atmósfera de reacción<sup>[12, 23, 25, 26]</sup> y varias características de los polvos de anatasa tales como, contenido de impurezas<sup>[7, 8, 24, 27-30]</sup>, tamaño de partícula<sup>[8]</sup> y área superficial<sup>[8]</sup>. Una inspección de la literatura muestra que la transformación de la anatasa en polvo preparadas a partir de diferentes sales<sup>[7, 12, 13, 31]</sup> o mediante diferentes tratamientos térmicos<sup>[8]</sup> ocurre a diferente temperatura. Los valores informados para la temperatura de transición van desde 400° a 1000°C<sup>[8]</sup>.

El efecto de las impurezas y las atmósferas de reacción sobre la transición de fase ha sido explicada<sup>[7, 24, 26]</sup> en base al tipo de defectos que ellos generan en  $\text{TiO}_2$ . Ha sido propuesto <sup>[32-35]</sup> que esos defectos pueden ser  $\text{Ti}^{3+}$  intersticial o vacancias de oxígeno. El titanio intersticial inhibiría la transformación<sup>[7, 24, 26]</sup> impidiendo la difusión atómica<sup>[26]</sup>,

mientras que las vacancias de oxígeno acelerarían la transformación debido a que los dos términos de energía que contribuyen a la energía de activación se ven disminuidos con la presencia de vacancias de oxígeno<sup>[7]</sup>. Por lo tanto las impurezas o atmósferas de reacción que incrementen la concentración de titanio intersticial tenderán a inhibir la transformación, mientras que aquellas condiciones que incrementen la formación de vacancias de oxígeno favorecerán la transformación<sup>[7, 24, 26, 30]</sup>. Dentro de las impurezas que aceleran la transformación de fase se encuentran los iones de metales alcalinos<sup>[30]</sup>, iones de metales de transición<sup>[7, 29, 30]</sup>,  $\text{Sb}^{3+}$  [ref. 24],  $\text{V}^{4+}$  [ref. 36], etc. En términos generales<sup>[7]</sup> se supone que sólo aquellos cationes con el tamaño apropiado para formar soluciones sólidas de valencia inferior a 4 incrementan la concentración de vacancias de oxígeno, mientras que aquellos de valencia superior a 4 reducen dicha concentración. Por otro lado impurezas tales como  $\text{Cl}^-$  [ref. 27] y  $\text{SO}_4^{2-}$  [refs. 8 y 27] tienen una acción inhibidora sobre la transición, es decir estabilizan la fase anatasa.

Las atmósferas de reacción que originan la pérdida de oxígeno de la red del  $\text{TiO}_2$  pueden favorecer la transformación de fase anatasa-rutilo. Esta pérdida de oxígeno involucra la formación de defectos los cuales pueden ser  $\text{Ti}^{3+}$  intersticial o vacancias de oxígeno<sup>[32-35]</sup>. Esos defectos de red actúan como centros de color, cambiando el color desde amarillo suave a gris o, incluso, azul oscuro a medida que se incrementa el grado de no estequiometría<sup>[12, 37-40]</sup>. No obstante, este cambio de color es rápidamente revertido al color blanco original mediante un calentamiento en aire<sup>[37]</sup>.

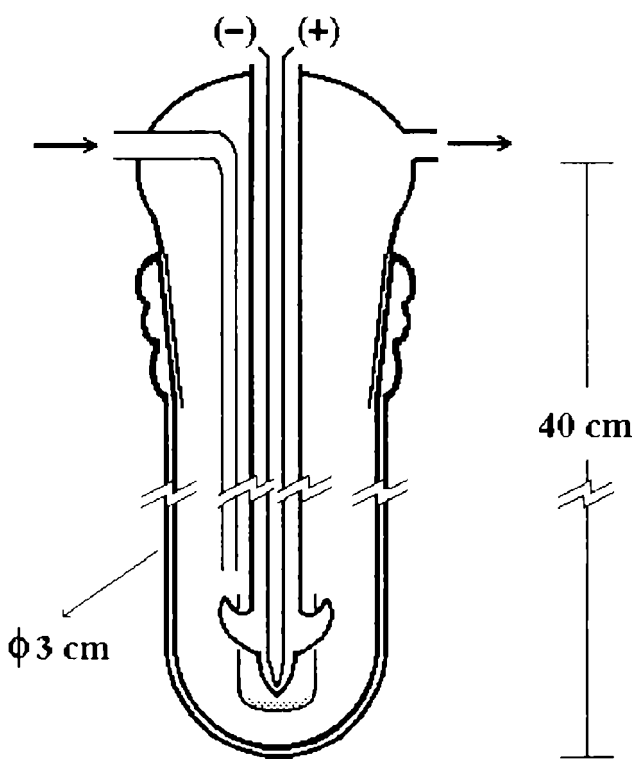
El efecto del calentamiento sobre la transformación anatasa-rutilo efectuado sobre anatasa en polvo en atmósferas con bajos potenciales de oxígeno fue estudiado primeramente por Shannon<sup>[26]</sup>, quien encontró que la velocidad de transformación se incrementó en atmósferas de  $\text{H}_2$  y decreció en vacío. Shannon explicó sus resultados en base a la formación de vacancias de oxígeno y titanio intersticial respectivamente. Posteriormente MacKenzie<sup>[23]</sup> estudió el efecto de ocho atmósferas de reacción (aire estático, aire en flujo,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ , vapor de agua, Vacío y  $\text{H}_2\text{-N}_2$ ). Las velocidades mayores para la transformación fueron observadas en atmósfera de  $\text{H}_2$ , para la que la velocidad fue del orden de 10 veces mayor que en aire. MacKenzie<sup>[23]</sup> sugirió que sus resultados son consistentes con el grado de no estequiometría (es decir, la concentración vacancias de oxígeno) logrado en cada atmósfera. MacKenzie<sup>[23]</sup> asocia el cambio de color a gris azulado de muestras calentadas en  $\text{H}_2$  a la reducción del  $\text{TiO}_2$  con la posible formación de fases de Magnéli, las que si bien no serían detectables por difracción de rayos X, podrían actuar como centros de nucleación para la transformación<sup>[7, 23]</sup>.

### 3.4 Resultados experimentales y su interpretación.

#### 3.4.1 Procedimiento experimental.

##### 3.4.1.1 $\text{TiO}_2$ de partida.

Muestras de polvo de  $\text{TiO}_2$  original fueron calentadas en aire estático, Ar, y una mezcla Ar- $\text{Cl}_2$ . El procedimiento fue el siguiente. La muestra (5-8 mg) fue colocada en un crisol de cuarzo suspendido en el centro de un tubo vertical de cuarzo (Figura 3.9) en corriente de, según el caso, Ar (2 L/h, CNPT) o Ar- $\text{Cl}_2$  ( $p_{\text{Cl}_2} = 500$  torr., 4 L/h, CNPT). Luego el tubo de cuarzo fue introducido en un horno eléctrico vertical previamente puesto a la temperatura del experimento, luego matenido a dicha temperatura durante un tiempo preestablecido y finalmente templado (enfriado en agua a temperatura ambiente). También, algunas muestras fueron calentadas en aire. Después de cada tratamiento térmico, se calcularon los porcentajes de fases, anatasa y rutilo, a partir de análisis por difracción de rayos X (ecuación (2.5)).



**Figura 3.9:** Esquema del dispositivo experimental construido en cuarzo y empleado en los tratamientos térmicos de flujo de Ar, Ar- $\text{Cl}_2$  y aire (estático). El tubo interno contiene en su interior la termocupla para medir la temperatura de la muestra contenida en el crisol sujeta exteriormente a dicho tubo. El sistema se aísla del exterior con el tubo externo mediante una unión esmerilada. Las flechas señalan la entrada y salida de los gases para los experimentos realizados en flujo.

Los cambios de masa asociados a la interacción  $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$  fueron estudiados a 950 °C.

Las muestras fueron observadas por SEM para caracterizar los cambios microestructurales asociados a cada tratamiento térmico y cada atmósfera de reacción.

#### **3.4.1.2 Muestras precloradas.**

A temperatura ambiente una muestra de 70 mg de  $\text{TiO}_2$  original adsorbió 0,1 %m/m de  $\text{Cl}_2$ , luego de exponerlo a una atmósfera de  $\text{Ar-Cl}_2$  durante 2 h. Esta muestra fue posteriormente dividida en dos grupos de muestras denominadas precloradas, a las que se le realizaron tratamientos térmicos en el mismo dispositivo y procedimientos experimentales descriptos para las muestras de  $\text{TiO}_2$  de partida. .

### **3.4.2 Resultados.**

#### **3.4.2.1 Tratamientos térmicos en aire y Ar sobre $\text{TiO}_2$ de partida.**

Para comparar el efecto del  $\text{Cl}_2$  sobre la transformación de fase con el mismo tratamiento en aire, fueron realizados tratamientos térmicos en aire del  $\text{TiO}_2$  original, que hacen las veces de experimentos de referencia. Las muestras fueron calentadas en aire a 950 °C durante períodos de 4, 24 y 48 h. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2, de donde se desprende que la transformación anatasa-rutilo no se observa en las primeras 4 h y son necesarias más de 48 h para una transformación completa. La foto de la figura 3.10 muestra la microestructura de las partículas correspondientes a la muestra calentada durante 24 h. Podemos observar, por comparación con la microestructura asociada al  $\text{TiO}_2$  de partida (Fig. 2.12), que los granos han crecido de manera no uniforme, oscilando sus tamaños de 0,2  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ . En esta figura también se observa la presencia de algunos granos facetados y no se observa sinterizado del material.

También fue verificado que una muestra de  $\text{TiO}_2$  de partida calentada en Ar a 950 °C durante 4 h, no transforma (Tabla 3.2) ni sufre ningún cambio microestructural.

#### **3.4.2.2 Tratamientos térmicos en $\text{Ar-Cl}_2$ sobre el $\text{TiO}_2$ de partida.**

Las muestras fueron calentadas en flujo de  $\text{Ar-Cl}_2$  durante 10 minutos a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la figura 3.11 (el punto de 950 °C se corresponde con la última fila de la Tabla 3.2). Allí se puede observar que a 950 °C prácticamente toda la

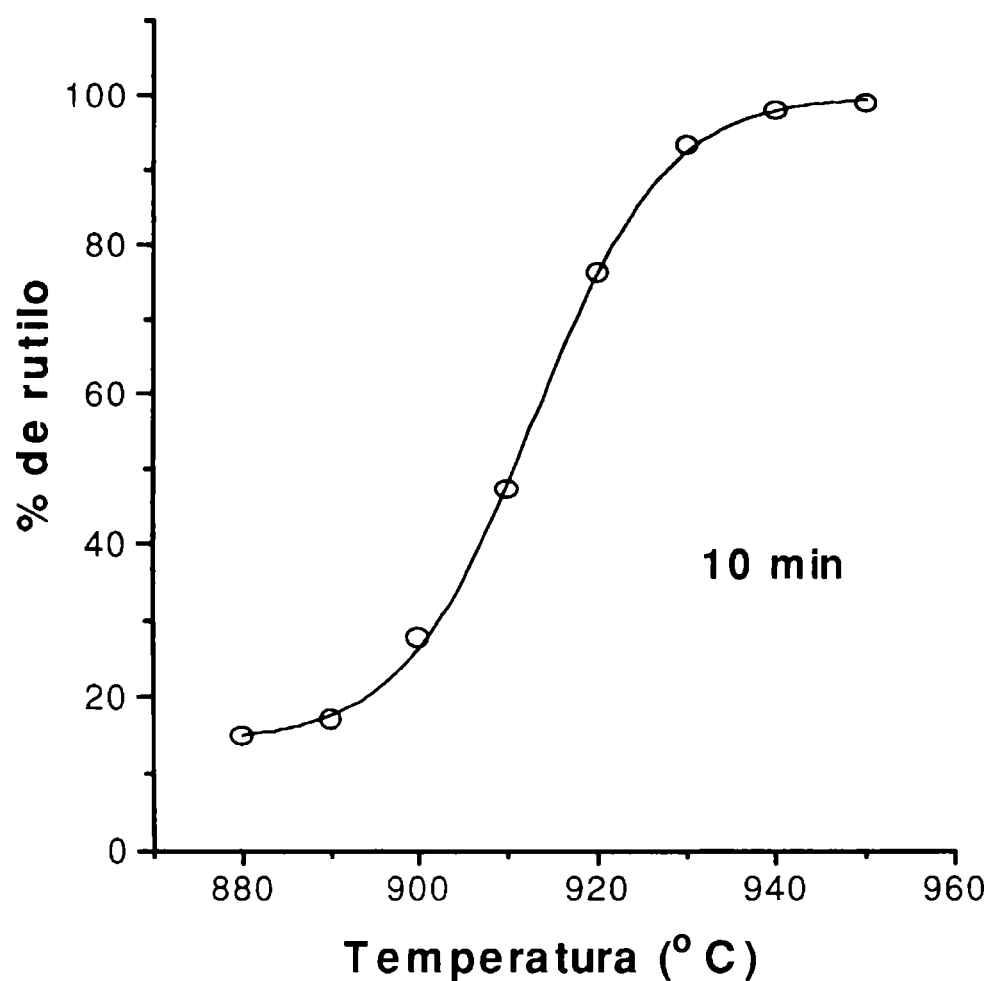


**Figura 3.10:** microestructura de una muestra de  $\text{TiO}_2$  original, luego de un calentamiento en aire a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h.

**Tabla 3.2:** efecto del calentamiento sobre el  $\text{TiO}_2$  de partida (inicialmente 5 % de rutilo) sobre la transformación de la anatasa a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atmósfera	Tiempo	% de rutilo
Aire	4 h	5
Aire	24 h	65
Aire	48 h	92
Ar	4 h	5
Ar-Cl <sub>2</sub>	10 min	99

anatasa contenida en el material de partida transforma a rutilo. Una comparación de los resultados agrupados en la tabla 3.2 permite establecer que a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  la transformación anatasa-rutilo en  $\text{Ar-Cl}_2$  es alrededor de 300 veces más rápida que en aire. A su vez el tratamiento de 10 min en  $\text{Ar-Cl}_2$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  produce marcados cambios microestructurales en las partículas del óxido, tal como se observa en las fotos de las figuras 3.12 3.13. La figura 3.12 muestra que el tamaño medio de los granos fue más grande que aquel desarrollado luego del tratamiento en aire. También son notables los granos facetados de hasta  $8\text{ }\mu\text{m}$  (Fig. 3.13).



**Figura 3.11:** porcentaje de rutilo en el  $\text{TiO}_2$  original (inicialmente 5 % en rutilo) vs temperatura al cabo de tratamientos de 10 min en  $\text{Ar-Cl}_2$ .

Una muestra fue calentada en  $\text{Ar-Cl}_2$  a 950 °C durante 1 h. La microestructura de esta muestra, la cual contuvo 100 % de rutilo, se exhibe en la figura 3.14. En este caso los granos alcanzan un tamaño uniforme (2-3  $\mu\text{m}$ ) y se hallan, en apariencia, simplemente adheridos formando un aglomerado.

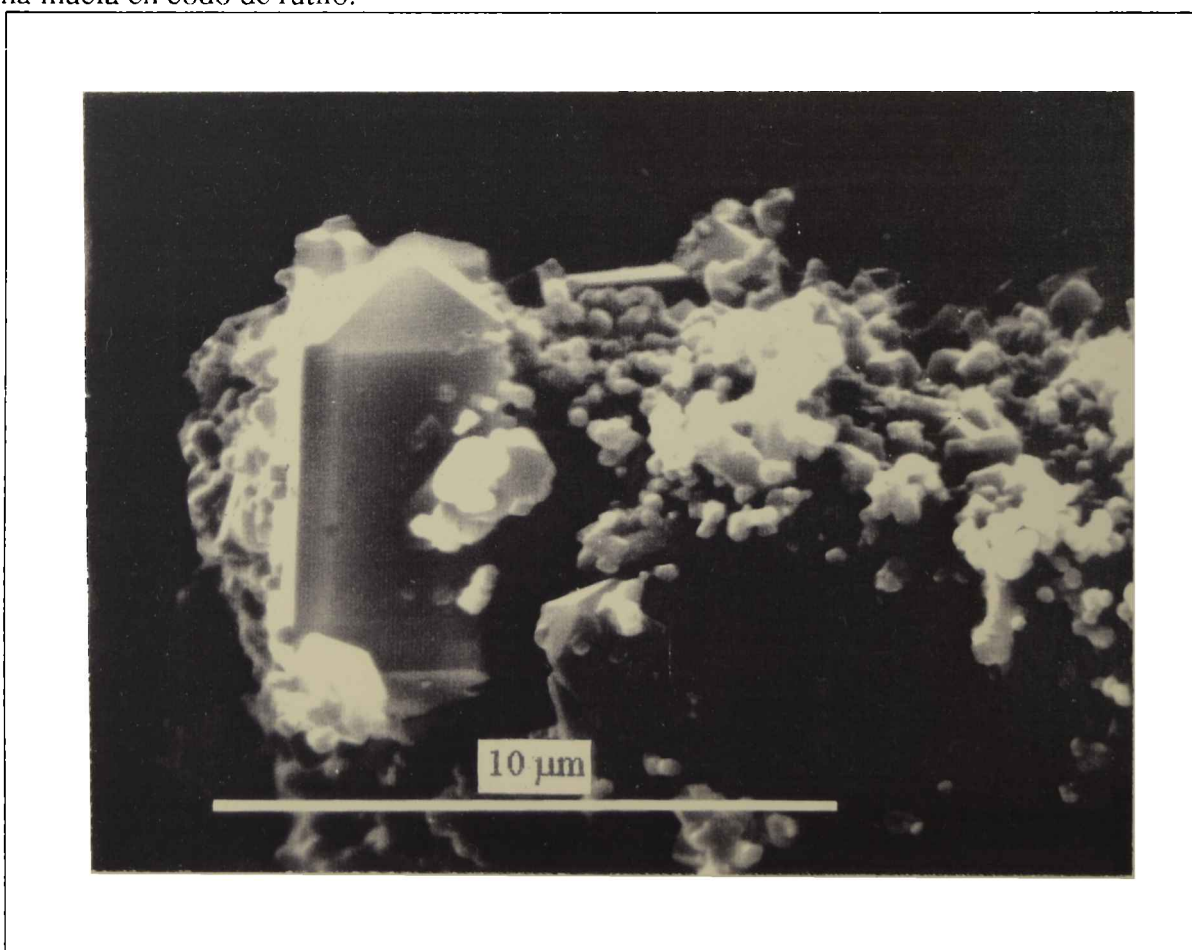
### 3.4.2.3 Tratamientos térmicos en Ar y en aire sobre las muestras precloradas.

Los resultados del calentamiento de las muestras precloradas están resumidos en la tabla 3.3 y los correspondientes a la primera hora se representan en la figura 3.15. Puede observarse que a 950 °C todas las muestras de anatasa precloradas transforman a rutilo cuando son calentadas en Ar, mientras que equivalentes tratamientos en aire virtualmente no tienen efecto sobre la estabilidad de la anatasa preclorada. Un calentamiento de 5 h en Ar no provoca

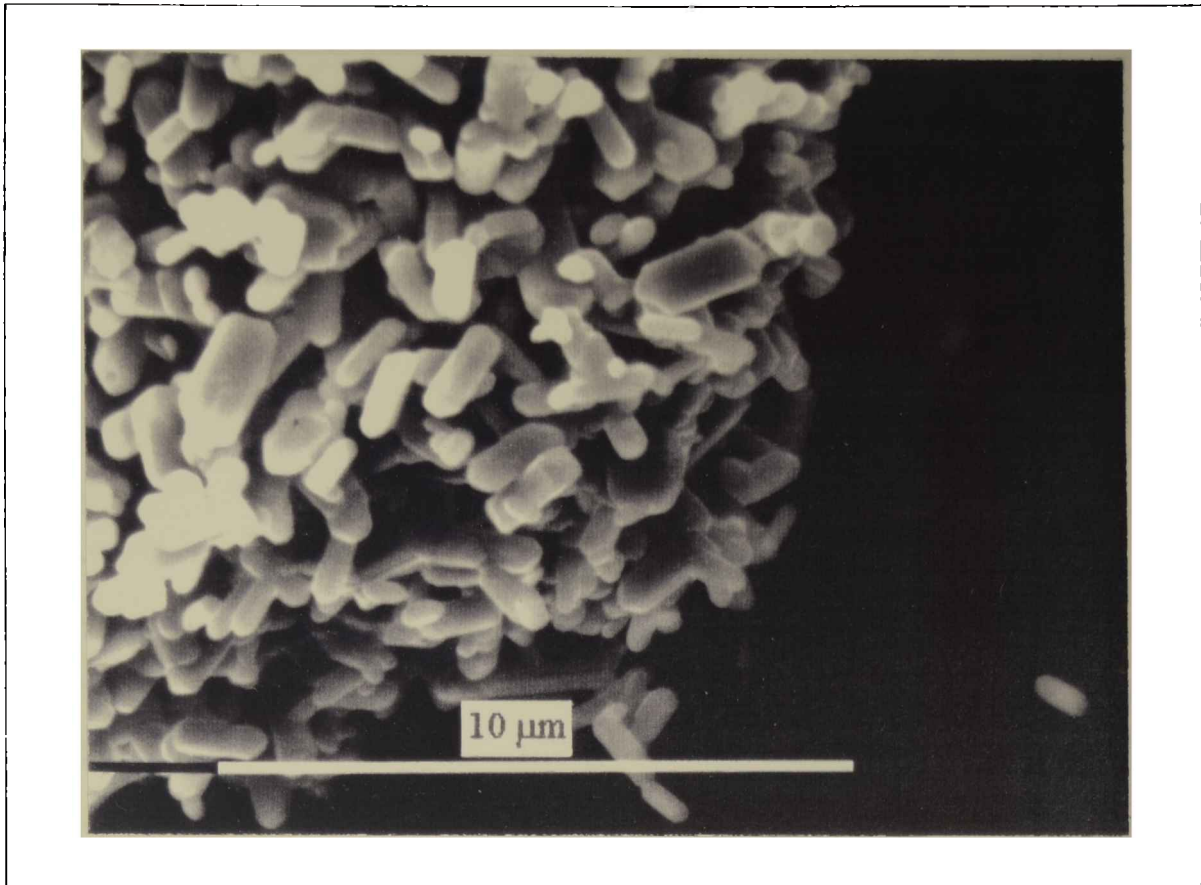




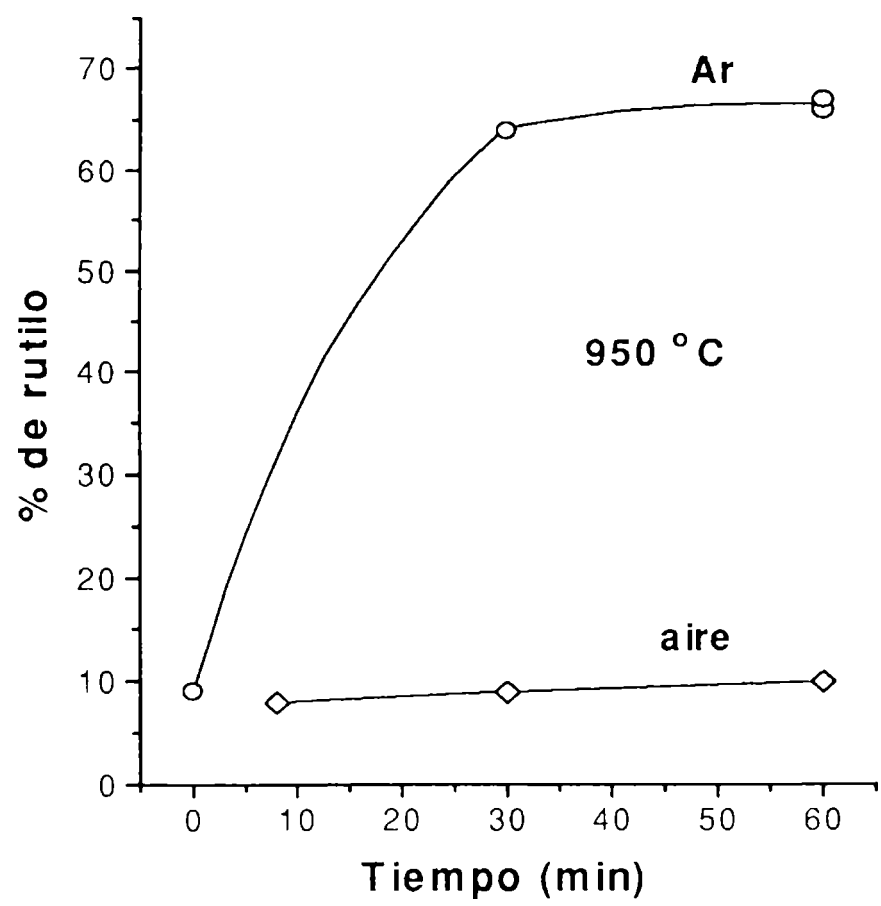
**Figura 3.12:** microestructura del  $\text{TiO}_2$  original luego de un calentamiento en  $\text{Ar-Cl}_2$  durante 10 min a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Las flechas superior e inferior señalan, respectivamente, un cristal prismático y una macla en codo de rutilo.



**Figura 3.13:** cristal de aproximadamente  $8\text{ }\mu\text{m}$  de alto con el hábito característico del rutilo formado luego de un calentamiento en  $\text{Ar-Cl}_2$  durante 10 min a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .



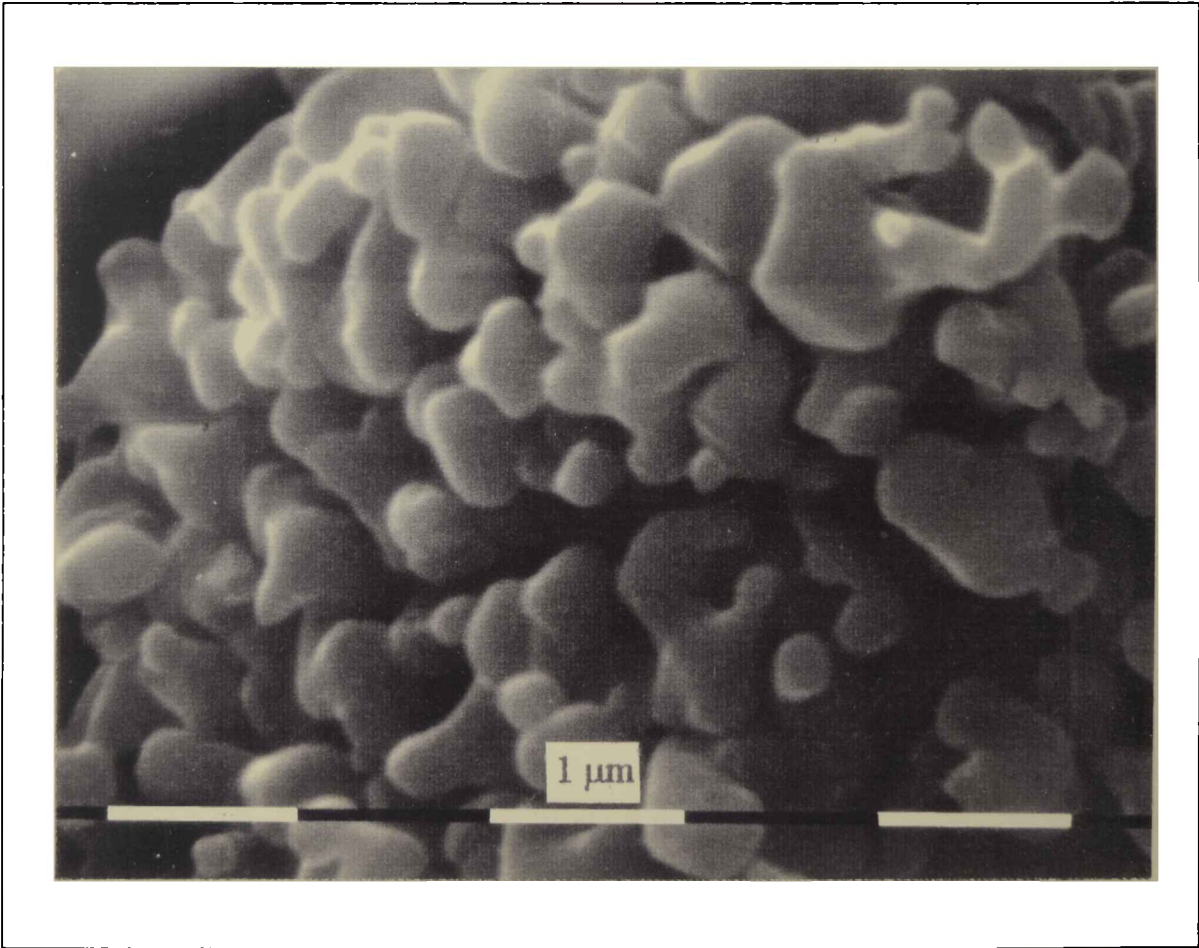
**Figura 3.14:** microestructura de una muestra de  $\text{TiO}_2$  original, luego de un calentamiento  $\text{Ar-Cl}_2$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h .



**Figura 3.15:** porcentaje de rutilo en muestras precloradas (con 0,1 %  $\text{Cl}_2$  adsorbido e inicialmente 5 % en rutilo) en función del tiempo luego de tratamientos a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósferas de aire y Ar.

**Tabla 3.3:** efecto del calentamiento sobre muestras precloradas (inicialmente 5 % de rutilo con 0,1 % de  $\text{Cl}_2$  adsorbido) sobre la transformación de la anatasa a 950 °C.

Atmósfera	Tiempo	% de rutilo
Aire	8 min	8
Aire	30 min	9
Aire	60 min	10
Ar	0	9
Ar	30	64
Ar	60	66
Ar	60	67
Ar	5 h	66



**Figura 3.16:** microestructura de una muestra preclorada luego de un calentamiento a 950 °C en atmósfera de Ar durante 1 h.

un aumento del porcentaje de anatasa transformada respecto de los tratamientos correspondientes a la primera media o una hora.

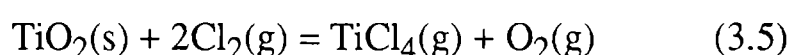
Por otro lado, las muestras precloradas calentadas en Ar mostraron un notable cambio de color de blanco a gris oscuro, cambio que no fue observado ni en las muestras de TiO<sub>2</sub> original al cabo de 4 hs de calentamiento en Ar a 950 °C. Las muestras grises recuperan su color blanco original luego de unos minutos de calentamiento a 950 °C en aire.

La figura 3.16 muestra la microestructura de las muestras precloradas calentadas 1 h en Ar. Los granos han crecido uniformemente hasta 1 µm y muestran un estado inicial de sinterizado, que no fue observado en el TiO<sub>2</sub> original luego de los correspondientes calentamientos durante 4 h en aire o Ar a 950 °C.

### 3.4.3 Discusión

#### 3.4.3.1 El rol del TiCl<sub>4</sub>(g) en la transformación de fase anatasa-rutilo.

Los resultados presentados muestran que la anatasa empleada en el presente trabajo transforma en aire más lentamente que otros polvos de anatasa<sup>[11, 12, 23, 27]</sup> para los cuales la conversión total es lograda, incluso para temperaturas de 700-800 °C, en 1 a 10 h. Por el contrario, el efecto acelerador del Cl<sub>2</sub> es considerablemente mayor que el producido por otras atmósferas<sup>[23]</sup>. La comparación entre los cambios microestructurales en Cl<sub>2</sub> (Figs. 3.12, 3.13 y 3.14) y en aire (Fig. 3.10), sugiere que el mecanismo de transporte de masa en una atmósfera de Cl<sub>2</sub> es diferente a aquel correspondiente a una atmósfera de aire. El transporte de masa en muestras calentadas en aire es fundamentalmente a través de difusión en el sólido<sup>[Nota 2]</sup>, mientras que en una atmósfera de Cl<sub>2</sub> podría actuar un mecanismo a través de la fase gaseosa. A la temperatura de los experimentos el TiCl<sub>4</sub>(g) se forma de acuerdo con



cuya variación estándar de energía libre, calculada a partir de datos de la referencia [20], viene dada por

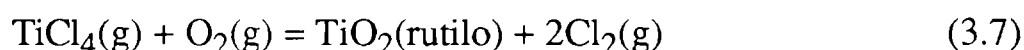
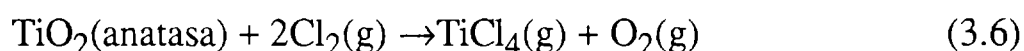
$$\Delta G^0 (\text{KJ} / \text{mol}) = 126,907 - 0,046 \times T (\text{K}), \quad (0-1300 \text{ K})$$

Si bien la reacción (3.5) no es, a 950 °C, termodinámicamente favorable (ver también Fig. I.3), la pérdida de masa observada por temogravimetría en la interacción TiO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> a 950 °C (Fig. 3.1), debe ser interpretada por esta reacción debido a que los productos de reacción son continuamente removidos por la corriente de gas (§ I.2). Un simple cálculo basado en la velocidad de pérdida de masa indica que en los gases de salida la p(TiCl<sub>4</sub>(g)) es aproximadamente 2,0 × 10<sup>-4</sup> atm. No obstante, el valor de p(TiCl<sub>4</sub>(g)) en la atmósfera



gaseosa cercana a la muestra podría ser mayor que el calculado. A partir del cambio de energía libre de Gibbs para la reacción (3.5) se puede establecer que la presión de equilibrio para el  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  es aproximadamente  $3,5 \times 10^{-3}$  atm (para  $p(\text{Cl}_2) = 500$  torr. y suponiendo una  $p(\text{O}_2)$  en Ar de  $5 \times 10^{-5}$  atm). Por lo tanto, la presión de  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  alcanzada en nuestros experimentos se halla entre esos dos valores. Esta presión es suficientemente alta para generar un significativo transporte de masa a través del vapor, tal como demostraron Readey y Readey<sup>[41]</sup>. Estos autores encontraron que la formación de  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  durante el calentamiento de  $\text{TiO}_2$  en una atmósfera conteniendo  $\text{HCl}(\text{g})$  es responsable de la poca o nula densificación del sólido y de un crecimiento de grano más rápido que en aire. Esto está en total acuerdo con los resultados del presente trabajo (Figs. 3.12, 3.13 y 3.14). Más aún, la comparación de la microestructura adoptada por las muestras calentadas 1 h en Ar- $\text{Cl}_2$  (Fig. 3.14), indica que los granos tienen formas y tamaños similares a aquellos observados por Readey y Readey<sup>[41]</sup> en  $\text{TiO}_2$  luego de un calentamiento por varias horas en atmósferas conteniendo  $\text{HCl}(\text{g})$ .

Teniendo en cuenta este fenómeno de transporte de masa en fase vapor, el rol del  $\text{Cl}_2$  en la transformación anatasa-rutilo, se interpreta mediante el siguiente proceso



en donde el rutilo es formado por la reacción (3.7) debido a que es la fase termodinámicamente estable.

La formación y crecimiento de rutilo a través de la fase vapor es, a su vez, justificada por la formación de cristales con su típico habito cristalino (Fig. 3.4). Estos cristales se observan en la figura 3.12, en la que las flechas superior e inferior señalan, respectivamente, la presencia de una macla en codo y un cristal prismático de rutilo, y en la figura 3.13, la que muestra un cristal prismático de rutilo de  $8 \mu\text{m}$ . Como vimos en § 3.3.1, estos hábitos son perfectamente diferenciables del correspondiente hábito de la anatasa. Debido a que el hábito de una sustancia puede obtenerse a raíz de un crecimiento de equilibrio a partir de un fundido, solución o vapor (§ 3.3.1.1), concluimos que bajo nuestras condiciones experimentales los cristales de rutilo observados (Figs. 3.12 y 3.13) han crecido únicamente a debido a un transporte en fase vapor de acuerdo con la ecuación (3.7).

Para concluir el presente párrafo diremos que la transformación de fase anatasa-rutilo en una atmósfera Ar- $\text{Cl}_2$  es favorecida por la formación de  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  el cual permite la formación y posterior crecimiento de núcleos de rutilo sobre la superficie del sólido. Dicho de

otro modo, el efecto del  $\text{Cl}_2$  puede ser interpretado en base a un mecanismo de disolución de anatasa y recristalización de rutilo.

#### **3.4.3.2 Efecto del $\text{Cl}_2$ adsorbido sobre la transformación de fase anatasa-rutilo.**

Los resultados obtenidos en los tratamientos térmicos de las muestras precloradas muestran claramente que aun pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2$  producen un efecto acelerador sobre la transformación de fase. En este caso, la formación de  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  es absolutamente despreciable, por lo que el  $\text{Cl}_2$  adsorbido acelera la transformación a través de un mecanismo no relacionado con el transporte en fase vapor.

Para poder interpretar este mecanismo adicional es necesario recalcar dos hechos relacionados con los tratamientos térmicos realizados en Ar sobre las muestras precloradas: el cambio de color de blanco a gris (y la subsecuente recuperación del color blanco por calentamiento en aire) y los cambios microestructurales, los que fundamentalmente son debidos a difusión en el estado sólido.

El cambio de color es indicativo de una pérdida de oxígeno de la red del  $\text{TiO}_2$  con la formación de defectos, los cuales pueden ser titanio intersticial o vacancias de oxígeno, según ya hemos dicho. Debido a que el cambio de color es acompañado de una rápida transformación de la anatasa a rutilo, es altamente probable que el tipo de defectos corresponda a vacancias de oxígeno en acuerdo con la hipótesis corriente sobre la aceleración de la transformación<sup>[7, 23, 24]</sup> basada en el reordenamiento de planos de oxígeno y la ruptura de un mínimo número de enlaces Ti-O.

Para intentar verificar la naturaleza de los defectos asociadas a las muestras precloradas se efectuaron, a partir de mediciones de difracción de rayos X, cálculos de los parámetros de red de las fases presentes en las muestras precloradas, luego de los tratamientos térmicos en aire y en Ar. Si bien no hay una relación directa entre modificaciones de parámetros de red o densidad y tipo de defectos<sup>[42, 43]</sup>, ya que varias combinaciones de modelos de defectos puede dar como resultado el mismo efecto macroscópico, igualmente podríamos suponer, que si el único tipo de defectos fuera el de vacancias de oxígeno, éstas podrían originar una dilatación de la celda unitaria, debido a la repulsión de los cationes que no poseen sus valencias saturadas. Por otro lado la existencia exclusiva de  $\text{Ti}^{3+}$  intersticial podría no provocar cambios de volumen en la celda. Una investigación realizada sobre la relación entre grado de no estequiometría en rutilo reducido ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) y parámetros de red<sup>[44]</sup> indica que el parámetro  $c$  aumenta levemente y el parámetro  $a$  disminuye levemente con el aumento de  $x$ , mientras que el volumen de la celda,  $a^2c$ , y la relación axial  $c/a$  permanecen constantes. En este trabajo la preparación de las muestras fue realizado por calentamiento a altas temperaturas en atmósferas con presiones parciales de  $\text{O}_2$  desde 0,005 torr. ( $x =$

0,017) hasta 360 torr. ( $x = 0,010$ ), y presentaron coloraciones desde amarillo claro a gris y hasta azul oscuro, con el aumento del grado de no estequiometría. En este trabajo se interpreta el cambio de coloración en base a la conversión de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  para compensar la falta de carga negativa.

La tabla 3.4 muestra los resultados de los cálculos de parámetros de red (§ 3.3.1.2) para algunas de las muestras precloradas calentadas en aire y en Ar, y los correspondientes a la anatasa del  $TiO_2$  de partida.

A partir de los resultados de la tabla 3.4 no es posible extraer una conclusión sobre la naturaleza de los defectos ya que las variaciones observadas se hallan, en general, dentro del error de las mediciones.

No obstante, otras observaciones son consistentes con la formación de vacancias de oxígeno.

La microestructura de la muestra preclorada calentada 1 h en Ar (Fig 3.16) es diferente de la correspondiente al  $TiO_2$  original luego de calentamientos por 24 h en aire (Fig. 3.10) o los llevados a cabo en  $Ar-Cl_2$  (Figs. 3.12, 3.13 y 3.14). En esta muestra gris ha ocurrido un

**Tabla 3.4:** parámetros de red de anatasa y rutilo de muestras precloradas luego de los tratamientos térmicos en aire y Ar indicados en la tabla 3.3.

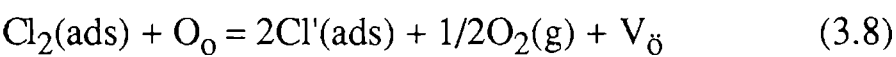
	Anatasa				Rutilo			
Muestra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V(Å^3)$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V(Å^3)$
$TiO_2$ de partida	3,781	9,504	2,514	135,9	---	---	---	---
Aire, 30 min	3,782	9,516	2,516	136,1	4,589	2,956	0,644	62,2
Aire, 60 min	3,785	9,520	2,515	136,4	4,593	2,965	0,646	62,5
Ar, 30 min	3,783	9,502	2,512	136,0	4,592	2,959	0,644	62,4
Ar, 60 min	3,783	9,507	2,513	136,1	4,592	2,958	0,644	62,4
Ar, 5 h	3,778	9,502	2,515	135,6	4,590	2,953	0,643	62,2

crecimiento de grano con sinterizado, lo cual es compatible con la existencia de vacancias de oxígeno. De hecho ha sido observado<sup>[45]</sup> que la formación de vacancias de oxígeno en muestras de anatasa calentadas en atmósferas de bajo potencial químico de oxígeno favorecen un rápido crecimiento de grano. Ésto se debe a que la difusión en fase sólida para el  $TiO_2$  es

controlada por la difusión de oxígeno<sup>[32]</sup>. Por lo tanto podemos establecer que el Cl<sub>2</sub> adsorbido en el TiO<sub>2</sub> acelera la transformación de fase anatasa-rutilo mediante la formación de vacancias de oxígeno, las que se originarían durante el calentamiento de las muestras precloradas.

Las observaciones del presente trabajo están en completo acuerdo con aquellas de Kibblewhite *et al.*, quienes informaron<sup>[46]</sup> que cuando MgO conteniendo Cl<sub>2</sub> adsorbido fue calentado en vacío, se observó cambio de color de blanco a beige, sinterizado y evolución de oxígeno. Este efecto fue explicado en base a una transferencia de carga entre el oxígeno y las moléculas aceptoras de halógeno<sup>[46, 47]</sup>. También, ha sido observada<sup>[48]</sup> la pérdida de oxígeno en la reacción superficial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub> e interpretada en función de la alta reactividad del oxígeno superficial en relación con el oxígeno de volumen.

Por analogía con estos resultados se puede establecer que el Cl<sub>2</sub> adsorbido en el TiO<sub>2</sub>, el cual no es fácilmente removido a altas temperaturas<sup>[49]</sup>, podría reaccionar con el oxígeno para formar vacancias de oxígeno superficiales. Como ocurre para TiO<sub>2</sub> reducido<sup>[39]</sup> las vacancias migrarían rápidamente al seno del sólido acelerando la transformación anatasa-rutilo, tanto en la superficie como en interior. El mecanismo propuesto para esta interacción puede ser representado por



en la que la abreviatura ads significa un estado adsorbido, y O<sub>o</sub>, Cl' y V<sub>o</sub> representan, respectivamente, Átomos de oxígeno en sitios de oxígeno, iones Cl y vacancias de oxígeno, en la notación de Kröger y Vink<sup>[50]</sup>. La posibilidad que los Cl'(ads) difundan hacia el interior del sólido no se conoce y sería necesaria una investigación más profunda para aclarar este punto.

La consideración de la formación de vacancias de oxígeno permite interpretar el hecho que las muestras precloradas calentadas en aire no transformen ni se tornen grises (Fig. 3.15 y tabla 3.3). Estos resultados están en acuerdo con una formación de un número reducido de vacancias de oxígeno superficiales debido a la reacción rápida entre dichas vacancias y el oxígeno del aire.

### 3.5 Conclusiones.

El Cl<sub>2</sub> ha manifestado ejercer un efecto desestabilizante sobre fases metaestables como la tetragonal en el ZrO<sub>2</sub> (§ 1.2.1) o, de acuerdo con lo presentado en este capítulo, sobre la anatasa en el TiO<sub>2</sub>. Es importante recordar que el fenómeno asociado con la formación de la fase estable es diferente. La transformación tetragonal-monoclínica en ZrO<sub>2</sub> es de tipo



martensítico, mientras que la transformación anatasa-rutilo es de tipo difusional. No obstante a ello, las propiedades del  $\text{Cl}_2$  permiten un mecanismo apropiado en cada caso que produce en su presencia y mediante tratamientos térmicos la aceleración de las transformaciones, en relación a los mismos tratamientos realizados en atmósferas de Ar o aire.

Resultados recientes obtenidos en nuestro laboratorio<sup>[51]</sup>, indican que la acción del  $\text{Cl}_2$  sobre alúminas de transición favorece la transformación a la fase estable,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En este caso la influencia del  $\text{Cl}_2$  se interpretó como un efecto de deshidratación por eliminación de oxhidrilos (OH) residuales presentes en las fases de transición, y de forma análoga a lo propuesto en este trabajo para el  $\text{TiO}_2$ , crecimiento cristalino de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido al transporte en fase vapor a través de  $\text{AlCl}_3(\text{g})$ .

En el caso del  $\text{TiO}_2$  empleado en el presente trabajo, se mostrará en el capítulo 5 (§5.1.3.2), la existencia de especies OH, al menos en la superficie del óxido. La presencia de OH no ha sido tomada en cuenta en la interpretación del efecto del  $\text{Cl}_2$  sobre la desestabilización de la anatasa, aunque a la luz de lo mencionado en el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también podría existir una contribución del efecto deshidratante del  $\text{Cl}_2$ .

Finalmente, las conclusiones relacionadas al trabajo presentado en este capítulo son: el efecto acelerador de una atmósfera de  $\text{Cl}_2$  sobre la transformación de fase anatasa-rutilo involucra dos mecanismos que probablemente ocurran simultáneamente: transporte de masa en fase vapor y formación de vacancias de oxígeno. El primero genera nucleación y crecimiento en la superficie del sólido y el segundo, nucleación y crecimiento en el interior. En el caso en el que el transporte en vapor es despreciable, el mecanismo fundamental es el de formación de vacancias de oxígeno.

### 3. 6 Notas

**Nota 1:** En la expresión (3.4) se ha omitido el orden de reflexión  $n$  de la ecuación (2.1) ya que sucesivos valores de  $n$  pueden ser considerados como diferentes ternas (hkl). Por ejemplo la reflexión de segundo orden ( $n = 2$ ) para planos (100) es equivalente a una reflexión de primer orden ( $n = 1$ ) sobre planos (reales o ficticios) (200).

**Nota 2:** En este caso nos referimos a la difusión de los componentes del sólido en la fase sólida.

### 3.7 Lista de símbolos.

$a$	Parámetro de red.
$c$	Parámetro de red.
$C_p$	Capacidad calorífica.
$d_{hkl}$	Espaciado interatómico entre planos reticulares de índices (hkl)
(hkl)	Indíces de Miller correspondientes a un conjunto de planos reticulares paralelos e igualmente espaciados.
$E$	Energía interna.
$G$	Energía libre de Gibbs.
$H$	Entalpía.
$M$	Masa de la unidad fórmula en uma.
$p(i)$	Presión parcial del componente "i"
$P$	Presión.
$S$	Entropía.
$T$	Temperatura.
$T_t$	Temperatura de transición (de equilibrio).
$V$	Volumen de la celda unitaria.
$V$	Volumen.
$Z$	Número de unidades fórmula por celda unitaria.
$\alpha$	Coeficiente de expansión térmica.
$\beta$	Compresibilidad.
$\theta_{hkl}$	Angulo de Bragg para la difracción de rayos X en los planos (hkl).

### 3.8 Referencias.

[1] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 1990.

[2] Pasquevich, D. M., Lovey, F. and Caneiro A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[9], 1664 (1989).

[3] Rao, C. N. R. and Rao, K. J. "Phase Transitions in Solids". McGraw-Hill Inc. 1978.

[4] Thomas, N. W. *Acta Cryst.* **B47**, 588 (1991).

[5] Greenwood, N. N. "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría". Editorial Alhambra, S. A. Madrid. 1970.

- [6] Reece, M. and Morrell, R. *J. Mater. Sci.* **26**, 5566 (1991).
- [7] Shannon, R. D. and Pask, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 391 (1965)
- [8] Yoganarasimhan, S. R. and Rao, C. N. R. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1579 (1962).
- [9] Natarajan, M., Das, A. R. and Rao, C. N. R., *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3081 (1969).
- [10] Dana, E. S. and Ford, W. E. "A Textbook of Mineralogy". John Willey and Sons Inc. 1926
- [11] Edelson, L. H. and Glaeser, A. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**[4] 225 (1988).
- [12] Czanderna, A. W., Ramachandra Rao, C. N. and Honig, J. M. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1069 (1958)
- [13] Suwa, Y., Inagaki, M. and Naka, S. *J. Mater. Sci.* **19**[5], 1397 (1984).
- [14] Pamplin , B. R. (Editor). *International Series of de Science of the Solid State*. 2nd. ed, Vol. 16, Crystal Growth. Pergamon Press.
- [15] De Jong, W. F. "Cristalografía General". Aguilar S. A. de Ediciones, Madrid. 1967.
- [16] Phillips, F. C. "Introducción a la Cristalografía". Paraninfo, Madrid. 1972.
- [17] Wells, A. F. "Structural Inorganic Chemistry". Oxford University Press, 3th. ed. 1962.
- [18] Klug, H. P. and Alexander, L. E. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". John Wiley & Sons. New York, 2nd. ed. 1974
- [19] *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol 1 (symmetry groups). Published for The International Union of Crystallography by The Kynoch Press, Birmingham, England. 1952.
- [20] *JANAF Thermochemical Tables. J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol 14, supplement N° 1, third ed 1985.

- [21] Shannon, R. D. and Pask, J. A. *Am. Mineralogist.* **49**, 1707 (1964).
- [22] Krishna Rao, K. V., Negender Naidu, S. V. and Iyengar, L. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 124 (1970) .
- [23] MacKenzie, K. J. D. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74**[4], 121 (1975).
- [24] Eppler, R. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**[4], C-64 (1987).
- [25] Vahldiek, F. W. *J. Less Common Met.* **11**[2], 99 (1966).
- [26] Shannon, R. D. *J. Appl. Phys.* **35**[11], 3414 (1964).
- [27] Rao, C. N. R., Turner, A and Honig, J. M. *J. Phys. Chem. Solids.* **11**[1-2], 473 (1959)
- [28] Sullivan, W. F. and Coleman, J. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 645 (1962).
- [29] Iida, Y. and Osaki, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**[3], 120 (1961).
- [30] MacKenzie, K. J. D. *J. Br. Ceram. Soc.* **74**[2], 29 (1975).
- [31] Oguri, Y. Riman, R. E. and Bowen, H. K. *J. Mater. Sci.* **23**[8], 2897 (1988).
- [32] Kofstad, P. "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides". Wiley-Interscience, New York. 1972.
- [33] Koshino, K., Peterson, N. L. and Wiley, C. L. *J. Phys. Chem. Solids.* **46**[12], 1397 (1985).
- [34] Marucco, J. F. and Lemasson, P. *J. Phys. Chem. Solids.* **42**, 363 (1981).
- [35] Kofstad, P. *J. Phys. Chem. Solids.* **23**, 1579 (1962).
- [36] Rey, L., Martino, R., Gambaro, L. and Thomas, H. *Lat. am. j. chem. eng. appl. chem.* **16**, 231 (1986).
- [37] Sander, Y. L. *J. Phys. Chem.* **58**, 54 (1954).

- [38] Breckenridge, R. G. and Hosler, W. R. *Phys. Rev.* **91**[4], 793 (1953).
- [39] Richardson, P. C., Rudham, R. Tullett, Ad. and Wagstaff, K. P. *J. C. S. Faraday I*, **68**[12] 2203 (1972).
- [40] Cornaz, F. P., Van Hooff, H. C. Pluijm, F. J. and Scuit, G. C. A. *Disc. Faraday Soc.* **41**, 290 (1966).
- [41] Readey, M. J. and Readey, D. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**[12], C-358 (1987).
- [42] Van Gool, W. *J. Mater. Sci.* **1**, 261 (1966).
- [43] Van Gool, W. *J. Phys. Chem. Solids.* **27**, 581 (1966).
- [44] Straumanis, M. E., Ejima, T. and James, W. J. *Acta Cryst.* **14**, 493 (1961).
- [45] MacKenzie, K. J. D. and Melling, P. J. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **73**[6], 179 (1974).
- [46] Kibblewhite, J. F. J. and Tench, A. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70**[1], 72 (1974).
- [47] Tench, A. J. and Kibblewhite, J. F. J. *Chem. Phys. Lett.* **14**, 220 (1972).
- [48] Réti, F., Bertóti, G., Mink, G. and Székely T. *React. Solids.* **3**, 329 (1987).
- [49] Jackson, P. and Parfitt, G. D. *Trans. Faraday. Soc.* **67**, 2469 (1971).
- [50] Kröger, E. A. "The Chemistry of Imperfect Crystals". Wiley, New York, 1964.
- [51] Lopasso, E. M., Astigueta, J., Andrade Gamboa, J. J. and Pasquevich, D. M. "Phase transformation Study of Transition Aluminas in Chlorine Atmosphere". Trabajo presentado en el *International Congress on Metallurgy and Materials Technology*, realizado del 9 al 14 de octubre de 1994 en San Pablo, Brasil.

# **TERCERA PARTE**

## CAPITULO 4

### SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-C-Cl}_2$

En este capítulo se inicia el camino hacia la dilucidación del mecanismo de la reacción de carbocloración de  $\text{TiO}_2$ . Para ello se ha realizado un conjunto de experimentos (alrededor de 200) que caracterizaron al sistema, a la vez que permitieron, en muchos casos, indicar procedimientos subsiguientes adecuados para el estudio de algún aspecto en particular.

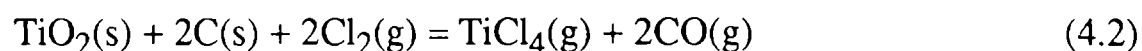
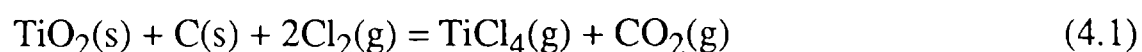
Tal como fue mencionado en el capítulo 1, para la determinación de los parámetros cinético-químicos intrínsecos o verdaderos (ver apéndice 1 del capítulo 1), es necesario que las mediciones se efectúen en condiciones experimentales para las cuales la reacción se halla bajo control químico. El conocimiento de cuáles son esas condiciones experimentales, obviamente requiere de la aplicación de criterios, que permitan establecer bajo qué tipo de régimen controlante se halla la reacción química (§ 1.1.3 y § 1.1.4).

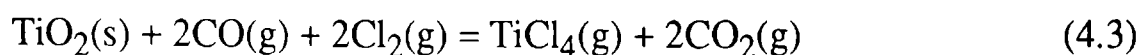
Este capítulo se inicia, primero, con algunas generalidades relacionadas a los sistemas de carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , luego se presentan los resultados experimentales sobre carbocloración de  $\text{TiO}_2$  realizados en el presente trabajo, conjuntamente con las discusiones que permitan interpretar los resultados parciales, sobre todo a la luz de la experiencia adquirida en relación a la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup>. Al final se presentan las conclusiones generales, las que serán cumplimentadas por aquellas correspondientes al capítulo 5.

## 4.1 Consideraciones previas sobre la carbocloración de $\text{TiO}_2$ .

### 4.1.1 Estequiometría de la carbocloración.

En base a criterios termodinámicos, las principales reacciones involucradas para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-C-Cl}_2$  son<sup>[2]</sup>





Para establecer una estequiometría del proceso de carbocloración necesitamos conocer el grado de participación o importancia de cada una de las reacciones representadas por las ecuaciones (4.1) a (4.4).

Investigaciones sobre cloración de  $\text{TiO}_2$ <sup>[2, 3]</sup> indican que la reacción es mucho más rápida en presencia de carbono que en presencia de CO (capítulo 1). Por otro lado se ha observado que durante la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1, 4]</sup> en condiciones de estado estacionario, la introducción de CO en el sistema en una cantidad 10 veces superior a la concentración de CO de los gases de salida, no produce ninguna alteración en la cantidad de  $\text{CO}_2$  producida. De esta manera podemos despreciar el aporte de la reacción (4.3).

El análisis de los gases de salida durante experimentos de carbocloración de  $\text{TiO}_2$ <sup>[2, 3, 5]</sup> y  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1, 4]</sup> revelan que la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  es inferior a la predicha termodinámicamente. Además, en el caso del  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1, 4]</sup>, con el aumento de temperatura la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  se aleja aún más de su valor teórico de equilibrio. Si el único producto formado fuera el CO a través de la reacción (4.2), la aparición de  $\text{CO}_2$  no puede justificarse mediante la reacción (4.4) ya que ésta a alta temperatura está desplazada hacia la derecha. Si el producto primario fuera el  $\text{CO}_2$ , y la reacción (4.4) (reacción de Boudouard) alcanzara rápidamente el equilibrio, la cantidad de CO se correspondería con la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  teórica y ante un aumento de la temperatura dicha relación debería aumentar, lo cual está en contradicción con la experiencia. Esto podría significar que las concentraciones de CO y  $\text{CO}_2$  son independientes y que la conversión de  $\text{CO}_2$  en CO a través de la reacción de Boudouard estaría inhibida. Existe información en cuanto a que la reacción de Boudouard se inhibe en presencia de  $\text{Cl}_2$ <sup>[2, 6, 7]</sup>, lo cual ha sido explicado en base a un bloqueo, por parte del  $\text{Cl}_2$ , de los sitios activos del carbono para la adsorción de  $\text{CO}_2$ . De este modo no consideraremos a la reacción (4.4), por lo que, en este punto de la discusión, la estequiometría de la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  debería corresponder, fundamentalmente, a una combinación de las ecuaciones (4.1) y (4.2). No obstante es posible establecer el grado de contribución relativo de ambas.

En la Introducción ya fue comentado que, en base a un análisis termodinámico, a bajas temperaturas (< 700 °C) es más favorable la reacción (4.1) y a altas temperaturas predomina la reacción (4.2). Además, la proporción CO en los productos de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  es mucho mayor que la de  $\text{CO}_2$ <sup>[8]</sup>, lo cual puede interpretarse como un aporte mayoritario de la reacción (4.2).



Finalmente, se acepta, que la ecuación (4.2) representa, en un buen grado de aproximación, la estequiometría de la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  (o para  $\text{ZrO}_2$  si reemplazamos en la ecuación Zr por Ti).

Una vez definida la estequiometría, podemos precisar las características termodinámicas asociadas a la carbocloración. La reacción representada por la ecuación (4.2) le corresponden las siguientes expresiones para las variaciones de energía libre y entalpía, calculadas a partir de datos termoquímicos<sup>[9]</sup>

$$\Delta G^0 (\text{KJ} / \text{mol}) = -96,421 - 0,223 \times T(\text{K}), \quad (0-1300 \text{ K}) \quad (4.5)$$

$$\Delta H^0 (\text{KJ} / \text{mol}) = -42,263 - 0,00317 \times T(\text{K}), \quad (0-1300 \text{ K}) \quad (4.6)$$

lo cual indica que la reacción (4.2) es espontánea y exotérmica a toda temperatura.

#### 4.1.2 La carbocloración de $\text{TiO}_2$ y la termogravimetría.

El seguimiento del proceso global de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  mediante mediciones termogravimétricas, de acuerdo con la ecuación (4.2), consiste en registrar la pérdida de masa en función del tiempo. En el capítulo 1 vimos que una forma usual y práctica de expresar la velocidad de una reacción heterogénea es en base al grado de reacción  $\alpha$ , en la forma

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (4.7)$$

En nuestro caso, el grado de reacción lo definimos según

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = -\frac{\Delta m}{m_0} \quad (4.8)$$

donde  $m_0$  y  $m_t$  son las masas de  $\text{TiO}_2$  inicial y al tiempo  $t$  respectivamente. En la ecuación (4.8)  $\Delta m = m_t - m_0$  expresa la pérdida de masa del óxido.

De los experimentos termogravimétricos que involucran la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y carbono, se obtiene de manera directa la pérdida de masa total  $\Delta M$  ( $\text{TiO}_2$  más C). La relación entre  $\Delta m$  y  $\Delta M$  se deriva a partir de la estequiometría de la reacción (ecuación (4.2)), ésto es

$$\Delta m = 0,769 \cdot \Delta M \quad (4.9)$$

Combinando las expresiones (4.8) y (4.9), e introduciendo en la (4.7) obtenemos la expresión para la velocidad de reacción en función del cambio de masa total:

$$v = - \frac{0,769}{m_0} \frac{d\Delta M}{dt} \quad (4.10)$$

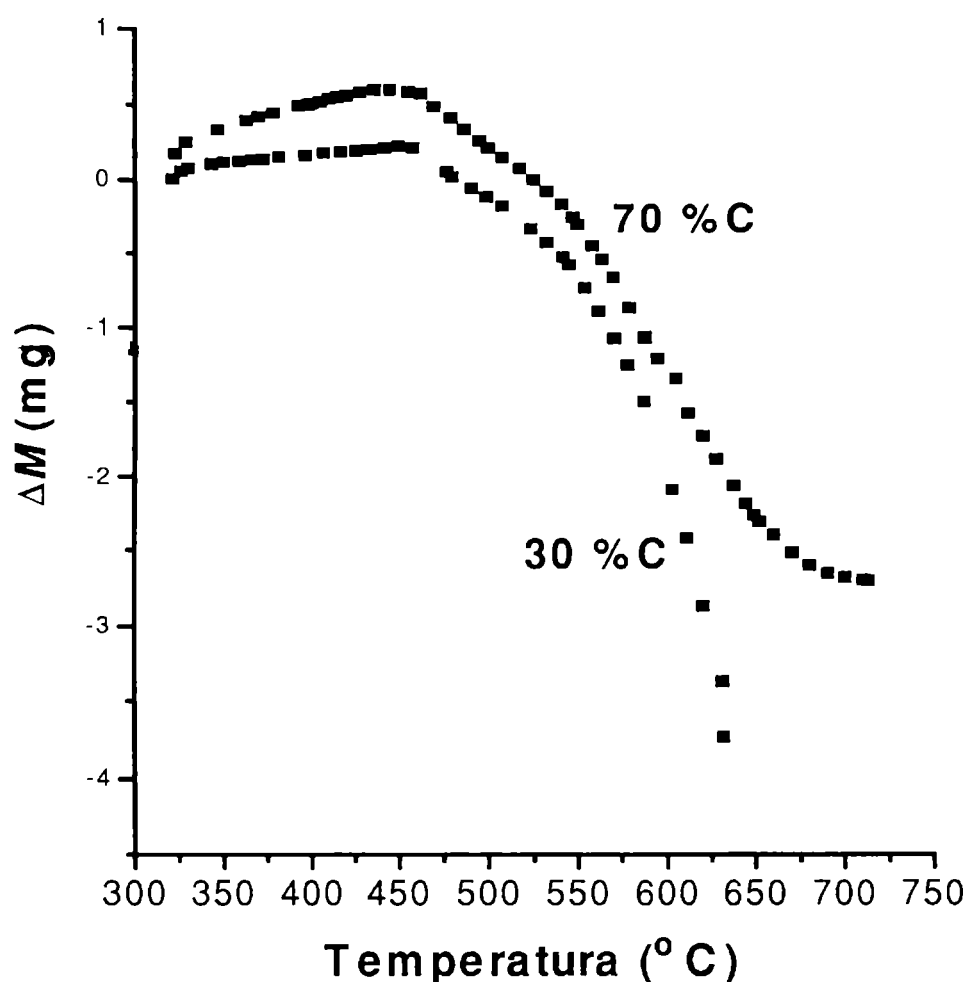
## 4.2 Resultados experimentales y su interpretación.

### 4.2.1 Resultados preliminares: la etapa inicial y la etapa final.

En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos en experimentos de carbocloración no isotérmicos de  $\text{TiO}_2$  para dos muestras con diferente contenido de carbono (30 %/m/m y 70 %/m/m. En adelante % significa %m/m). Las curvas representan el cambio de masa (relativo a la del óxido) en función de la temperatura. En ambos casos se observa que la reacción comienza a ser apreciable para temperaturas cercanas a los 460 °C (las condiciones experimentales fueron: caudal de gas ( $\text{Ar-Cl}_2$ ) = 2,1 l/h  $p_{\text{Cl}_2}$  = 266, velocidad de calentamiento = 3 °C/min)

Para la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup>, un experimento no isotérmico realizado con una muestra con un 20,5 % de carbono, empleando un caudal de gas ( $\text{Ar-Cl}_2$ ) de 4,6 L/h, una presión parcial de  $\text{Cl}_2$  = 490 torr. y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, mostró el inicio de la reacción en el rango 750-800 °C.

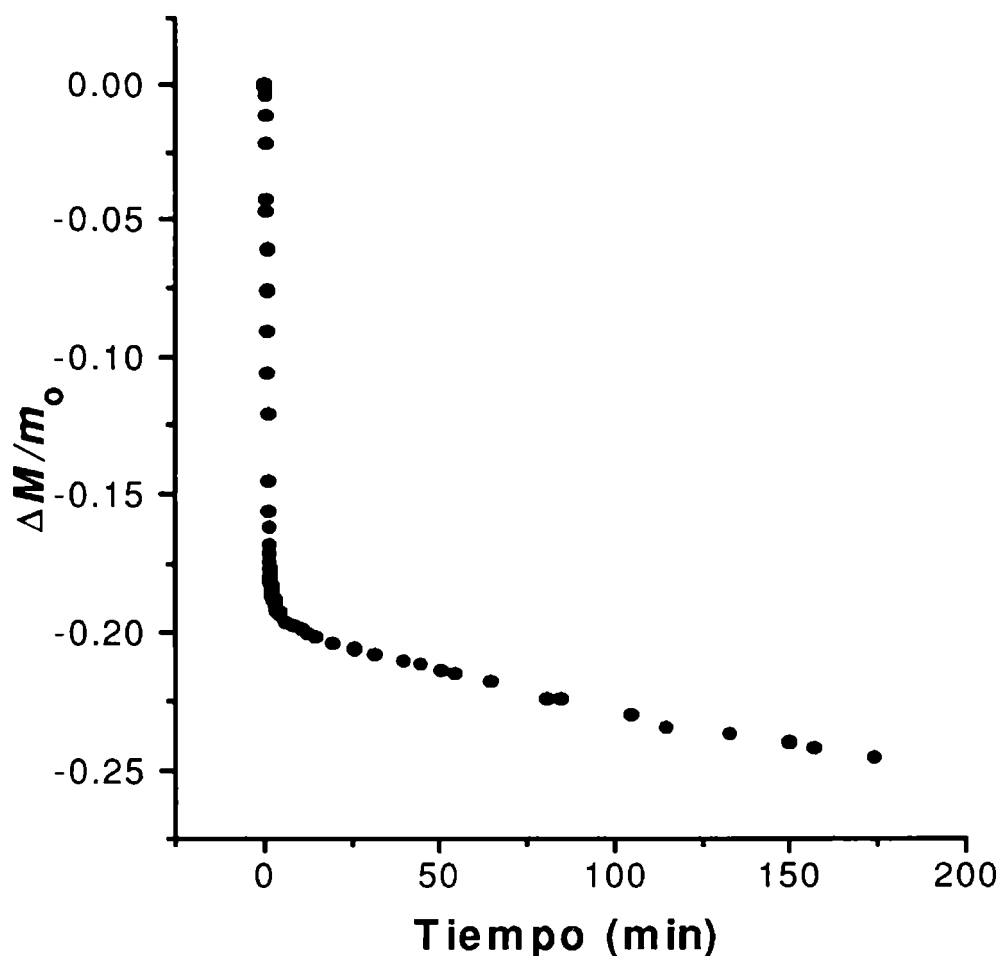
Puede establecerse, por lo tanto, que el  $\text{TiO}_2$  presenta una mayor reactividad a la carbocloración. Teniendo en cuenta que el carbono empleado en ambos casos es el mismo, la diferencia en la reactividad podría originarse en las características propias de cada óxido. De hecho, en ausencia de carbono, es decir para la cloración directa, el  $\text{TiO}_2$  empleado en el presente trabajo exhibió cierta reacción (capítulo 2), mientras que para el mismo rango de



**Figura 4.1:** cambio de masa en experimentos de carbocloración no isotérmicos de muestras con diferente contenido de carbono. El caudal de gases empleado fue 2,1 L/h,  $p_{Cl_2} = 260$  torr., la velocidad de calentamiento  $3^{\circ}C/min$ .

temperaturas el  $ZrO_2$  no reaccionó<sup>[1]</sup>. Si bien el  $TiO_2$  es termodinámicamente menos estable que el  $ZrO_2$  (Figura I.1. Introducción), no es evidente, que ésta sea la única razón de su mayor actividad química frente a la cloración y la carbocloración, y que otras características propias del  $TiO_2$  no incidan. En el capítulo 5, en base a otros comportamientos, se dará una posible explicación adicional acerca de la mayor reactividad del  $TiO_2$ .

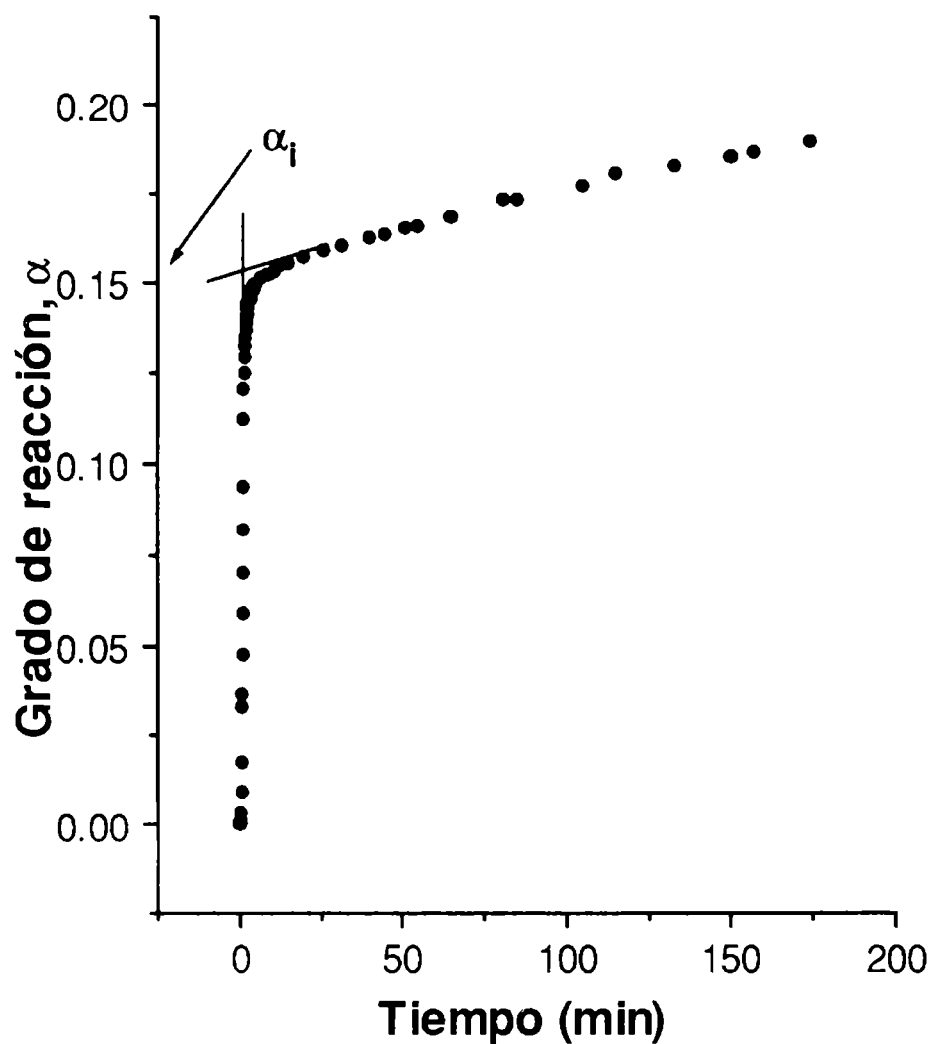
La figura 4.2 es la gráfica de una medición termogravimétrica isotérmica correspondiente a un experimento típico de carbocloración de  $TiO_2$ . En la misma se muestra, como función del tiempo, el cambio de masa total relativo a la masa de  $TiO_2$  en la mezcla sólida original. En este caso la temperatura de trabajo fue de  $800^{\circ}C$ , la presión parcial de  $Cl_2$  igual a 266 torr. (0,35 atm), el caudal de gas (Ar- $Cl_2$ ) de 2,1 L/h y la proporción de carbono en el polvo de partida fue de 10%<sup>[Nota 1]</sup>.



**Figura 4.2:** cambio de masa relativo durante una carbocloración de  $\text{TiO}_2$  a 800 °C.  $\Delta M$  es el cambio de masa total y  $m_0$  es la masa inicial de óxido. La cantidad inicial de carbono fue 10 %.

La curva de la figura 4.2 exhibe dos zonas bien diferenciadas. En los primeros instantes se produce un rápido descenso de masa seguido luego por una pérdida de masa a una velocidad 3 órdenes de magnitud menor. Estas dos porciones sucesivas de la curva las denominaremos *etapa inicial* y *etapa final*. Este comportamiento es análogo al correspondiente a la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  (ver figura 1.4).

Las ecuaciones (4.8) y (4.9) permiten pasar de la representación de cambio de masa relativo en función del tiempo a una curva de grado de reacción en función del tiempo. Así la curva de la figura 4.2 se transforma en la de la figura 4.3. Esta última la hemos de utilizar para establecer las magnitudes asociadas a cada etapa. En la figura 4.3 se define el grado de reacción asociado a la etapa inicial ( $\alpha_i$ ) como la ordenada correspondiente a la intersección de



**Figura 4.3:** grado de reacción en función del tiempo correspondiente al experimento de la figura 4.2.

las extrapolaciones lineales de ambas etapas en la proximidad del cambio de una a otra (en este caso  $\alpha_i = 0,153$ ). En base a gráficas del tipo de la figura 4.2 ( $\Delta M/m_0$  vs  $t$ ) también hablaremos de grado de reacción ya que, a pesar de no estar mostrado explícitamente, las ecuaciones (4.8) y (4.9) dan la interrelación entre los dos tipos de representaciones.

Estos resultados preliminares inducen a focalizar el objetivo del presente capítulo en un sentido más específico. La existencia de las etapas inicial y final en la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  nos obliga a intentar establecer cuáles son las características fisicoquímicas particulares que justifican estos diferentes comportamientos cinéticoquímicos. Para este fin, se realizará la caracterización de ambas etapas y los resultados serán interpretados en relación a las conclusiones extraídas de la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup>. La analogía entre la figura 4.2 y la 1.4,

antes mencionada, sugiere los siguientes paralelismos entre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  y la de  $\text{ZrO}_2$ :

*Etapa inicial* ( $\text{TiO}_2$ )  $\leftrightarrow$  *Etapa rápida* ( $\text{ZrO}_2$ )

*Etapa final* ( $\text{TiO}_2$ )  $\leftrightarrow$  *Etapa lenta* ( $\text{ZrO}_2$ )

La posibilidad de que este paralelismo obedezca a una igualdad desde el punto de vista de los mecanismos de reacción constituiría un aporte relevante al conocimiento de las reacciones de carbocloración de óxidos refractarios, ya que no ha sido propuesto hasta el momento en la literatura la posibilidad de existencia de un mecanismo general para estas reacciones.

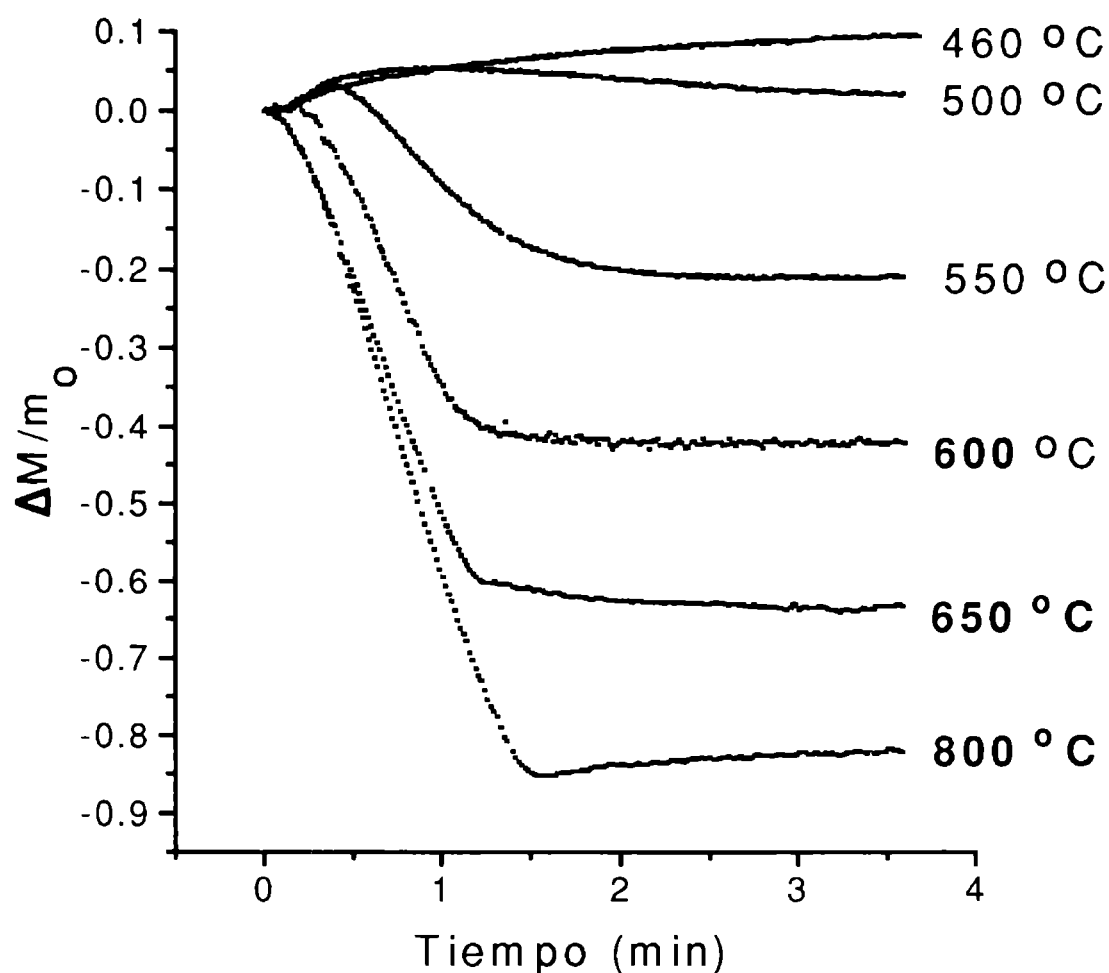
## 4.2.2 La etapa inicial.

La caracterización de la etapa inicial se realizará mediante el estudio del efecto de las variables experimentales sobre las magnitudes  $v_i$  y  $\alpha_i$ , conjuntamente con la evolución morfológica de los sólidos a partir de observaciones de SEM. Una de las variables experimentales elegidas es el porcentaje de carbono en las mezclas sólidas con  $\text{TiO}_2$ . El motivo de la elección reside en el hecho que, además del efecto termodinámico del carbono, se ha sugerido que también habría un efecto de tipo cinético (introducción y capítulo 1). Este efecto podría evidenciarse cambiando el contenido relativo de carbono en la mezcla sólida de partida.

### 4.2.2.1 Influencia de la temperatura y el porcentaje de carbono.

La figura 4.4 muestra el efecto de la temperatura sobre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  para muestras de 10-11 mg con 70 % de carbono. El tiempo  $t = 0$  corresponde al instante en el que comienza la interacción del  $\text{Cl}_2(\text{g})$  con el sólido<sup>[1]</sup>. Para temperaturas mayores a 500 °C se observa el comportamiento previamente ejemplificado en la figura 4.2. A medida que disminuye la temperatura debajo de los 500 °C predomina una ganancia de masa (la temperatura de 500 °C no quiere significar un valor límite. Es sólo el valor para el que, dadas las temperaturas a las que se efectuaron las mediciones, ya se manifiesta el cambio de comportamiento).

En la figura 4.4 se puede apreciar que la etapa inicial, una vez transcurridos los primeros segundos y previo a los instantes de transición a la etapa final, puede aproximarse a



**Figura 4.4:** efecto de la temperatura sobre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  para muestras con 70 % de carbono.

una línea recta. De esta manera, la etapa inicial puede caracterizarse por una velocidad,  $v_i$ , constante. La pendiente de la recta de extrapolación, correspondiente a los primeros instantes, empleada en la figura 4.3 para la definición de  $\alpha_i$ , es igual a  $v_i$  (ecuación (4.5)). La tabla 4.1 contiene los valores de velocidad y grado de reacción para los experimentos representados en la figura 4.4.

Discutiremos con algún detalle estos resultados.

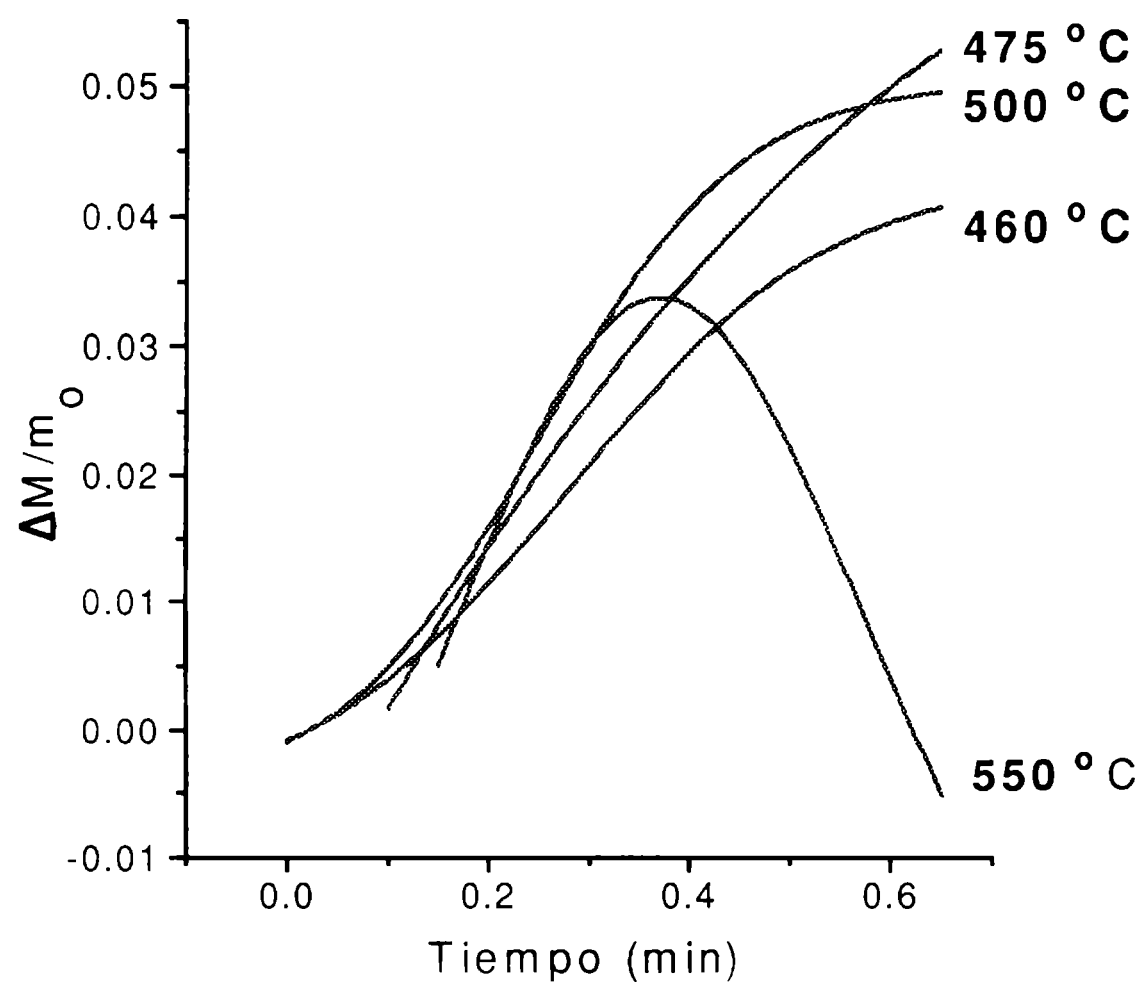
Primero cabe preguntarse cuál es el origen de la ganancia de masa observada a bajas temperaturas: si bien la interacción óxido-carbono- $\text{Cl}_2$ , tal como está representada mediante la ecuación (4.2), lleva asociada una pérdida de masa, la interacción carbono- $\text{Cl}_2$  manifiesta una ganancia de masa (ver capítulo 1).

Para la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  se observó<sup>[1, 10]</sup> que la ganancia de masa debida a la

**Tabla 4.1:** características asociadas a la etapa inicial de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  a algunas temperaturas (70%C)

Temperatura (°C)	velocidad, $v_i(1/s)$	grado de reacción, $\alpha_i$
550	0,0031	0,20
600	0,0069	0,35
650	0,0077	0,45
800	0,0092	0,66

interacción  $\text{C-Cl}_2$  se superpone con la pérdida de masa debida a la reacción de carbocloración. La figura 4.5 es un "suavizado" de los datos experimentales de la figura 4.4 para los primeros



**Figura 4.5:** primeros segundos para la interacción cloro- $\text{TiO}_2$ -carbono para muestras con 70 %C.



segundos y para temperaturas bajas (se ha agregado la gráfica correspondiente a un experimento realizado a 475 °C no incluido en la figura 4.4). Allí se puede observar que la velocidad de aumento inicial de masa es mayor a mayor temperatura, lo cual está de acuerdo con el comportamiento asociado a la interacción C-Cl<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. Suponemos, entonces, que al igual que para el ZrO<sub>2</sub>, la carbocloración de TiO<sub>2</sub> deberá verse afectada por la interacción C-Cl<sub>2</sub>. Ésto permite interpretar los resultados presentados en la figura 4.4. El cambio de masa es la resultante de las contribuciones de los dos fenómenos mencionados. La disminución de  $\alpha_i$  con el descenso de la temperatura se debe a la disminución de la reactividad del sistema a la carbocloración, de manera que es razonable que a determinada temperatura pueda predominar como efecto neto un aumento de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub>.

Es interesante señalar que para el caso del ZrO<sub>2</sub><sup>[1]</sup> la pérdida de masa debida a la carbocloración era siempre precedida por una ganancia de masa, por lo que las curvas termogravimétricas presentaban un máximo (figura 1.4), similar o equivalente al mostrado en nuestro estudio por la figura 4.4 o 4.5 para 550 °C. El análisis crítico de la presencia del máximo, para ZrO<sub>2</sub>, permitió sugerir que los fenómenos de interacción C-Cl<sub>2</sub> y carbocloración eran en alguna medida dependientes. Es decir, alguna o algunas de las etapas asociadas a la interacción C-Cl<sub>2</sub> son necesarias para que ocurra la carbocloración.

El mecanismo propuesto en la interacción entre el Cl<sub>2</sub> y el carbono consta de una serie de etapas (ver § 1.1.2), algunas de las cuales llevan asociado aumento de masa o una disminución y otras no involucran cambio de masa (capítulo 1).

En el presente estudio de carbocloración de TiO<sub>2</sub>, las curvas termogravimétricas correspondientes a experimentos realizados a alta temperatura (> 600 °C, Figura 4.4), no presentan un máximo previo. Esto podría significar:

a) Los fenómenos de interacción C-Cl<sub>2</sub> y carbocloración son independientes. Esto es, ninguna de las etapas relacionadas a la interacción C-Cl<sub>2</sub> son necesarias para que se inicie la carbocloración. De cumplirse esta opción, las curvas termogravimétricas serán el resultado de la superposición de las características termogravimétricas de cada fenómeno por separado. La aparición o no de un máximo previo dependerá de las velocidades relativas de ambos fenómenos en los instantes iniciales. A temperaturas superiores a 600 °C, podría ocurrir que la carbocloración se inicie con una velocidad mayor o igual que la velocidad de aumento de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub>.

b) Los fenómenos de interacción C-Cl<sub>2</sub> y carbocloración son dependientes, por lo que existe una o más etapas asociadas al primero imprescindibles para la producción del segundo. Respecto de estas etapas caben dos opciones:

b.1) no llevan asociadas un aumento de masa (o el cambio de masa no es experimentalmente detectable).

b.2) llevan asociadas un aumento de masa pero el máximo previo es menor a la dispersión experimental y, por lo tanto, no observable. En este caso, si consideramos que la magnitud del máximo previo es una medida de la extensión mínima que debe lograr la etapa de interacción C-Cl<sub>2</sub> para generar el inicio de la carbocloración, significaría que, en relación al ZrO<sub>2</sub>, la carbocloración de TiO<sub>2</sub> requiere una menor producción de dicha etapa.

En ambos casos, la participación de cualquier otra etapa que involucre un aumento de masa va a entrar en competencia con el descenso neto de masa asociada a la carbocloración en la misma forma que se comentó para el caso a).

Si se cumpliera alguna de las opciones b.1) o b.2) el inicio del descenso de masa debido a la carbocloración podría detectarse al cabo de un tiempo de inducción.

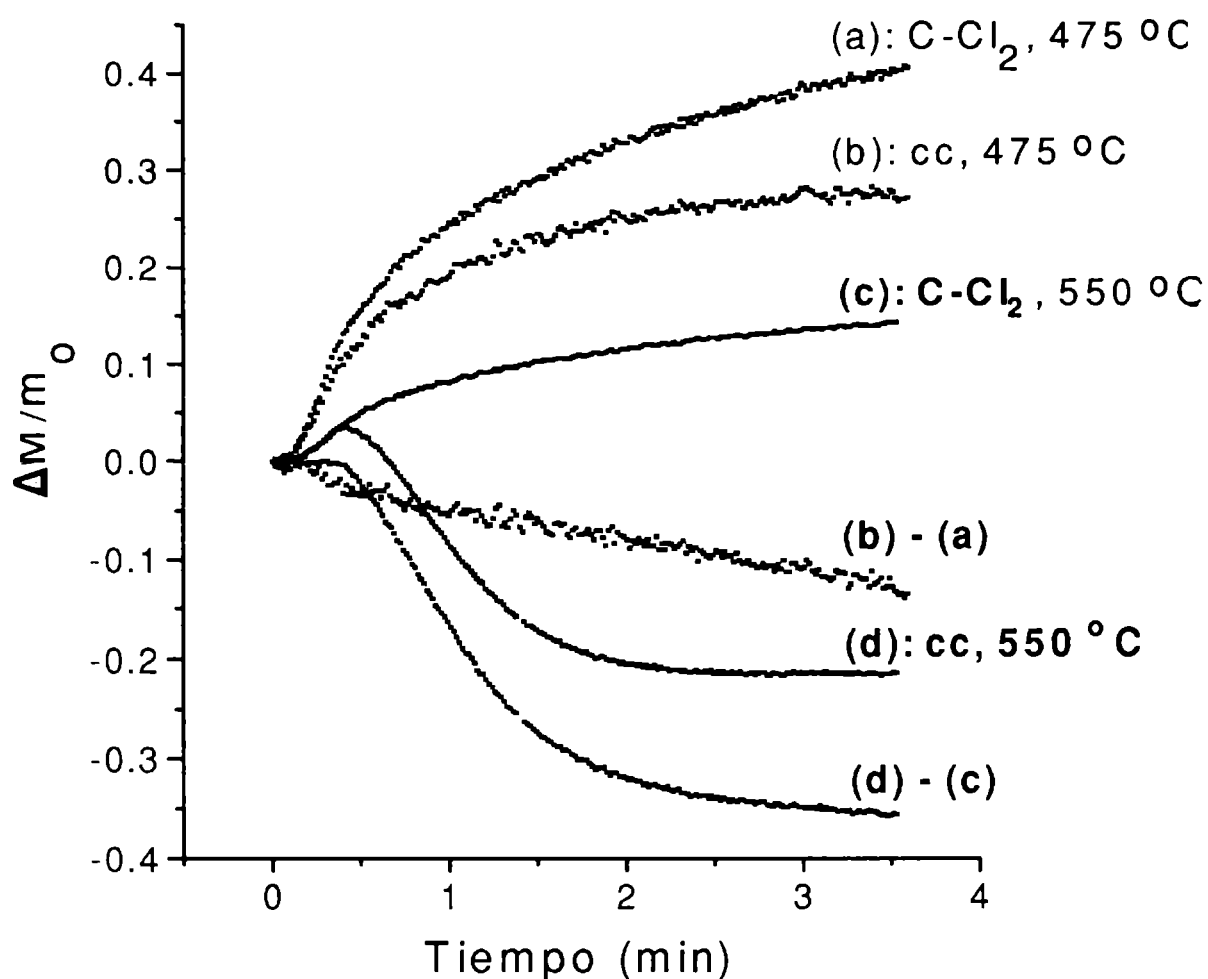
La diferencia de comportamientos presentados por ZrO<sub>2</sub> y por TiO<sub>2</sub> (ya sea, en este último caso, debido a la opción a) o b) podría estar originada en la mayor reactividad del TiO<sub>2</sub>.

Más adelante volveremos sobre la relevancia de estas posibles interpretaciones.

### **Corrección por la interacción C-Cl<sub>2</sub>**

Con el objetivo de evaluar el grado de interferencia de la interacción C-Cl<sub>2</sub> en la determinación de las características de la etapa inicial de carbocloración de TiO<sub>2</sub>, se decidió restar a dos de los experimentos de carbocloración ya presentados el efecto de la ganancia de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub>. A tal efecto se efectuaron mediciones termogravimétricas en experimentos de interacción entre Cl<sub>2</sub> y los mismos contenidos absolutos de carbono que el de las muestras utilizadas en la carbocloración. Para poder efectuar la resta de la ganancia de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub>, ésta se expresó relativa a la masa de óxido de los experimentos de carbocloración. Los resultados son presentados en la figura 4.6, en la que se graficaron, para cada caso, los cambios de masa relativos asociados a la carbocloración, a la interacción C-Cl<sub>2</sub> y la curva correspondiente a la diferencia entre ambas.

En la figura 4.6 se observa que, como era de esperar, el aumento de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub> simultáneo a la pérdida de masa asociada a la reacción de carbocloración constituye una interferencia en la determinación de los valores reales de grado de reacción y



**Figura 4.6:** carbocloración de TiO<sub>2</sub> (cc), interacción C-Cl<sub>2</sub> y diferencia cc- (C-Cl<sub>2</sub>), a dos temperaturas (70 %C).

velocidad de la etapa inicial. Por un lado, se observa que a 550 °C la velocidad y el grado de reacción de la etapa inicial son mayores. Por otro lado, es posible detectar que aún a 475 °C, temperatura a la cual el cambio neto masa en el experimento de carbocloración es positivo, la etapa inicial transcurre, aunque con un grado de reacción pequeño.

La necesidad de efectuar una corrección de los datos experimentales de carbocloración va a depender del grado de interferencia antes mencionado en relación al objetivo del presente estudio. Dicho grado de interferencia estará en función de la importancia relativa de los fenómenos de interacción TiO<sub>2</sub>-C-Cl<sub>2</sub> y C-Cl<sub>2</sub>. Para facilitar esta discusión, nos vamos a referir a la ganancia de masa debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub> como 'adsorción' de Cl<sub>2</sub> sobre carbono o simplemente 'adsorción', no sin dejar de tener en cuenta, como ya hemos comentado en el capítulo 1, que no se trata de un fenómeno de adsorción simple. En base a esto, nos vamos a referir a la velocidad de ganancia de masa como velocidad de adsorción ( $v_{ad}$ ).

La velocidad de carbocloración a 550 °C corregida por interacción C-Cl<sub>2</sub> es  $v_{i,c}(550) = 0,0038$  1/s (extraído de la curva (d)-(c) de la figura 4.6). La corrección efectuada a 550 °C es equivalente a haber considerado una velocidad de 'adsorción' de Cl<sub>2</sub> constante e igual a 0,0007 1/s. Teniendo en cuenta que la energía de activación de este proceso para el carbono utilizado es de 3,5 kcal/mol (ver capítulo 1), se puede estimar las velocidades de adsorción a otras temperaturas (en el marco de la aproximación  $v_{ad} = \text{constante}$ ). Para ello, si suponemos un comportamiento tipo Arrhenius, las velocidades de adsorción a dos temperaturas (absolutas)  $T$  y  $T'$  van a estar relacionadas según

$$\frac{v_{ad}(T)}{v_{ad}(T')} = \frac{\exp[-Ea / RT]}{\exp[-Ea / RT']} \quad (4.11)$$

Empleando la ecuación (4.11) y en base a la velocidad de 'adsorción' a 550 °C (823 K), la velocidad de 'adsorción' a 800 °C (1073 K) ascendería a 0,0012 1/s. Estos valores, son muy inferiores a los valores experimentales (no corregidos) de velocidad de carbocloración (tabla 4.1). No obstante a esta primera apreciación, es necesario establecer el grado de interferencia de la interacción Cl<sub>2</sub>-C en la caracterización de la carbocloración de TiO<sub>2</sub>. Podemos anticipar que la corrección no aporta nueva información a la que seguidamente se va a presentar en base a los resultados no corregidos, de forma que éstos reflejan la esencia de las características asociadas a la etapa inicial dentro de los objetivos del presente trabajo. A modo de ejemplo veremos más adelante la incidencia sobre la energía de activación de la reacción.

La estimación de velocidades de 'adsorción' de Cl<sub>2</sub> podrían también emplearse para calcular el valor corregido para el grado de reacción y comparar, en el caso del experimento a 550 °C, con el valor que se puede extrar del gráfico de la figura 4.6. Para ello podemos escribir expresiones para las contribuciones al grado de reacción de la carbocloración y la interacción C-Cl<sub>2</sub>, las que denominaremos  $\alpha_{i,c}$  y  $\alpha_{ad}$ .

$$\alpha_{i,c} = v_{i,c} t_i \quad (4.12)$$

$$\alpha_{ad} = v_{ad} t_i \quad (4.13)$$

donde  $t_i$  es el tiempo para el cual se produce el cambio de la etapa inicial a la final (es decir la abscisa de la intersección de las extrapolaciones lineales ejemplificada en la figura 4.3).

Debido a que, como ya mencionamos, la interacción C-Cl<sub>2</sub> involucra un aumento de masa, la contribución de  $\alpha_{ad}$ , interpretada como grado de reacción de la reacción de carbocloración, se traducirá como un aporte negativo. El grado de reacción experimental asociado a la etapa inicial corresponderá a

$$\alpha_i = v_i t_i = \alpha_{i,c} - \alpha_{ad} = v_{i,c} t_i - v_{ad} t_i \quad (4.14)$$

de donde, el grado de reacción corregido se puede estimar según

$$\alpha_{i,c} = (v_i + v_{ad}) t_i \quad (4.15)$$

Para el experimento realizado a 550 °C el valor de  $t_i$  es (figura 4.6) 91 s, por lo tanto  $\alpha_{i,c} = (0,0031 + 0,0007) \times 91 = 0,35$ . El valor de grado de reacción corregido gráficamente (a partir de la curva (d)-(c) de la figura 4.6) es 0,25. La discrepancia entre ambos valores reside en el hecho de que la aproximación de velocidad constante de 'adsorción' de  $\text{Cl}_2$  produce una sobreestimación de la misma para tiempos cercanos a  $t_i$ . A pesar de ello, los valores calculados del grado de reacción real asociado con la etapa inicial de la carbocloración, empleando la ecuación (4.15), pueden tomarse como cotas superiores.

Es interesante observar en la figura 4.4, que el experimento de 800 °C exhibe una ganancia de masa neta una vez que la etapa final predomina. Considerando que el fenómeno de interacción C- $\text{Cl}_2$  puede ocurrir durante toda la carbocloración, dicha ganancia de masa significaría que la velocidad de 'adsorción' de  $\text{Cl}_2$  es mayor que la de carbocloración, ahora transcurriendo a través de la etapa final. Esta ganancia de masa no se observa para el experimento de 650 °C, lo cual también puede ser explicado. Una interpretación podría ser que, dado que, según lo comentado anteriormente, el grado de reacción real es mayor que el observado, para el experimento de 850 °C se haya consumido todo el  $\text{TiO}_2$ . De esta manera, una vez finalizada la etapa inicial, el único proceso que ocurre es el de la interacción C- $\text{Cl}_2$ . Para establecer si se ha consumido todo el óxido, calcularemos el valor del grado de reacción real. De la figura 4.4, el tiempo  $t_i = 85$  s, de la tabla 4.1 se extrae el valor  $v_i = 0,0092 \text{ s}^{-1}$  y, según ya hemos indicado  $v_{ad}(850) = 0,0012 \text{ s}^{-1}$ . Por lo tanto  $\alpha_{i,c} = (0,0092 + 0,0012) \times 85 = 0,88$ , que tomado de acuerdo a lo dicho, como límite superior, indica que el  $\text{TiO}_2$  no se ha consumido al cabo de la etapa inicial. Esto fue corroborado por inspección visual de la muestra correspondiente que, incluso habiendo transcurrido la reacción unos minutos a través de la etapa final, mostró restos del óxido. De forma que, tanto para el experimento de 650 °C como para el de 800 °C, al cabo de la etapa inicial, la carbocloración continúa por la etapa final. En base a esto, el aumento de masa con el tiempo observado a 800 °C puede deberse al hecho que dado el mayor grado de reacción de la etapa inicial para este experimento, en relación al correspondiente a la temperatura de 650 °C, la cantidad relativa de carbono es mayor, por lo que será mayor la importancia relativa de la 'adsorción' sobre la carbocloración.

En base a lo dicho, las curvas termogravimétricas que se presentarán a lo largo de este trabajo no estarán corregidas por la interacción C-Cl<sub>2</sub>. Esta decisión requiere una nueva elección para el tiempo  $t = 0$ . Se toma, por lo tanto, como criterio de elección de tiempo cero, el valor correspondiente al inicio del descenso de la masa (este criterio es independiente de la presencia o no de un máximo previo).

**La energía de activación y el porcentaje de carbono.**

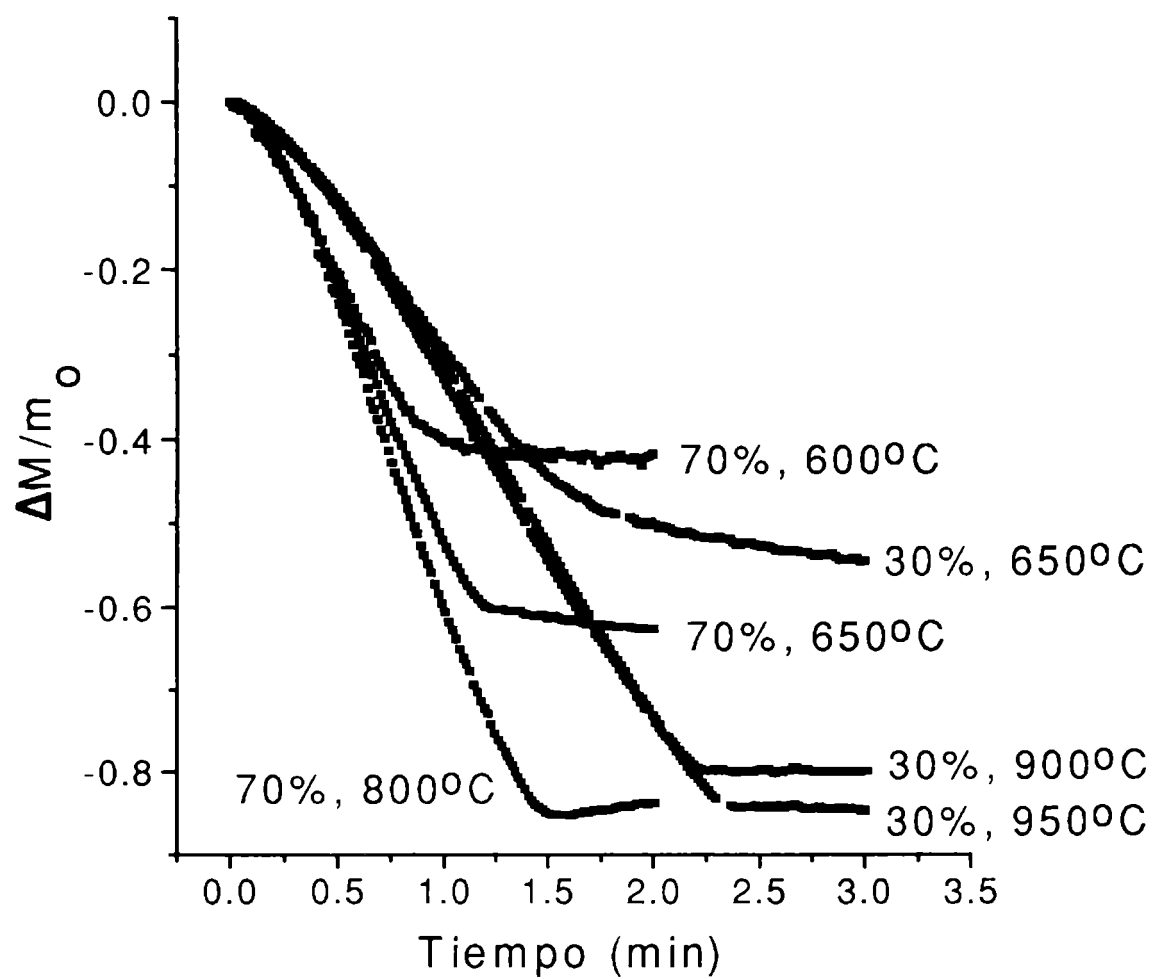
Las figuras 4.7 a y b muestran los cambios de masa relativos en función del tiempo para muestras con diferente contenido inicial de carbono y a diferentes temperaturas. Se han elegido algunos experimentos de manera que, en conjunto, sean representativos del comportamiento general. Se observa (ver también la tabla 4.2) que tanto la velocidad como el grado de reacción aumentan con el aumento del porcentaje inicial de carbono en la mezcla sólida. A su vez, para un porcentaje fijo de carbono, el grado de reacción de la etapa inicial se incrementa marcadamente a medida que la temperatura es mayor, mientras que un aumento de la temperatura provoca un leve ascenso en la velocidad de la reacción (este comportamiento ya fue exhibido en la figura 4.4 para las tres temperaturas más altas).

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de la etapa inicial puede medirse mediante la estimación de su energía de activación. A partir de la expresión de la velocidad de reacción dada por la ecuación (1.9), para el caso de velocidad constante, obtenemos, a presión fija

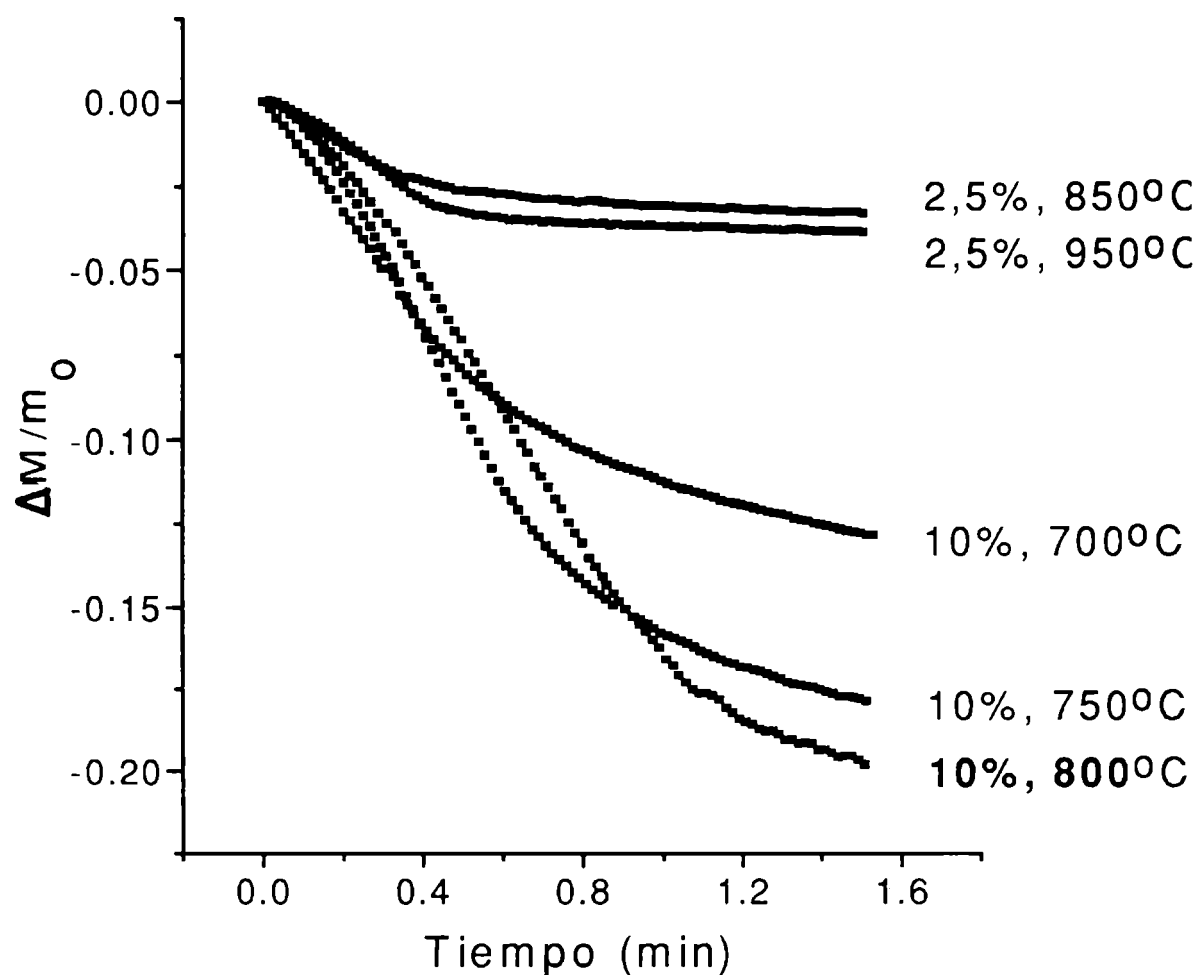
$$v_i = K(T)C \tag{4.16}$$

donde  $C$  es una constante. Si reemplazamos la expresión de  $K(T)$  (ecuación de Arrhenius) y tomamos logaritmos en ambos miembros resulta

$$\ln v_i = \ln A + \ln C - \frac{Ea}{RT} \tag{4.17}$$



**Figura 4.7a:** efecto de la temperatura sobre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ . Los porcentajes se refieren a la proporción en masa inicial de carbono en la mezcla sólida. Las masas iniciales de las muestras fueron 10-11 mg.



**Figura 4.7b:** efecto de la temperatura sobre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ . Los porcentajes se refieren a la proporción en masa inicial de carbono en la mezcla sólida. Las masas iniciales de las muestras fueron 10-11 mg, para muestras con 10 %C y unos 20 mg para muestras con 2,5 %C.

de donde surge que las gráficas de  $\ln v_i$  en función de  $1/T$  deberían ser líneas rectas de pendiente  $Ea/R$ .

La tabla 4.2 contiene una recopilación de resultados de experimentos realizados a diferentes temperaturas, presión parcial de  $\text{Cl}_2$  constante e igual a 266 torr. y con, aproximadamente, la misma masa total inicial ( $M_0$ ) para cada una de las muestras de igual porcentaje de carbono. En base a la tabla 4.2 se calculan los valores de  $\ln v_i$  y se presentan graficados versus  $1/T$  en la figura 4.8. En dicha figura se realizó el correspondiente ajuste lineal con el fin de estimar para cada porcentaje de carbono el valor de la energía de activación, de acuerdo con la expresión (4.17). Los valores obtenidos (presentados en la figura 4.8 junto a cada curva) reflejan lo que, de alguna manera, ya las gráficas 4.7 a y b

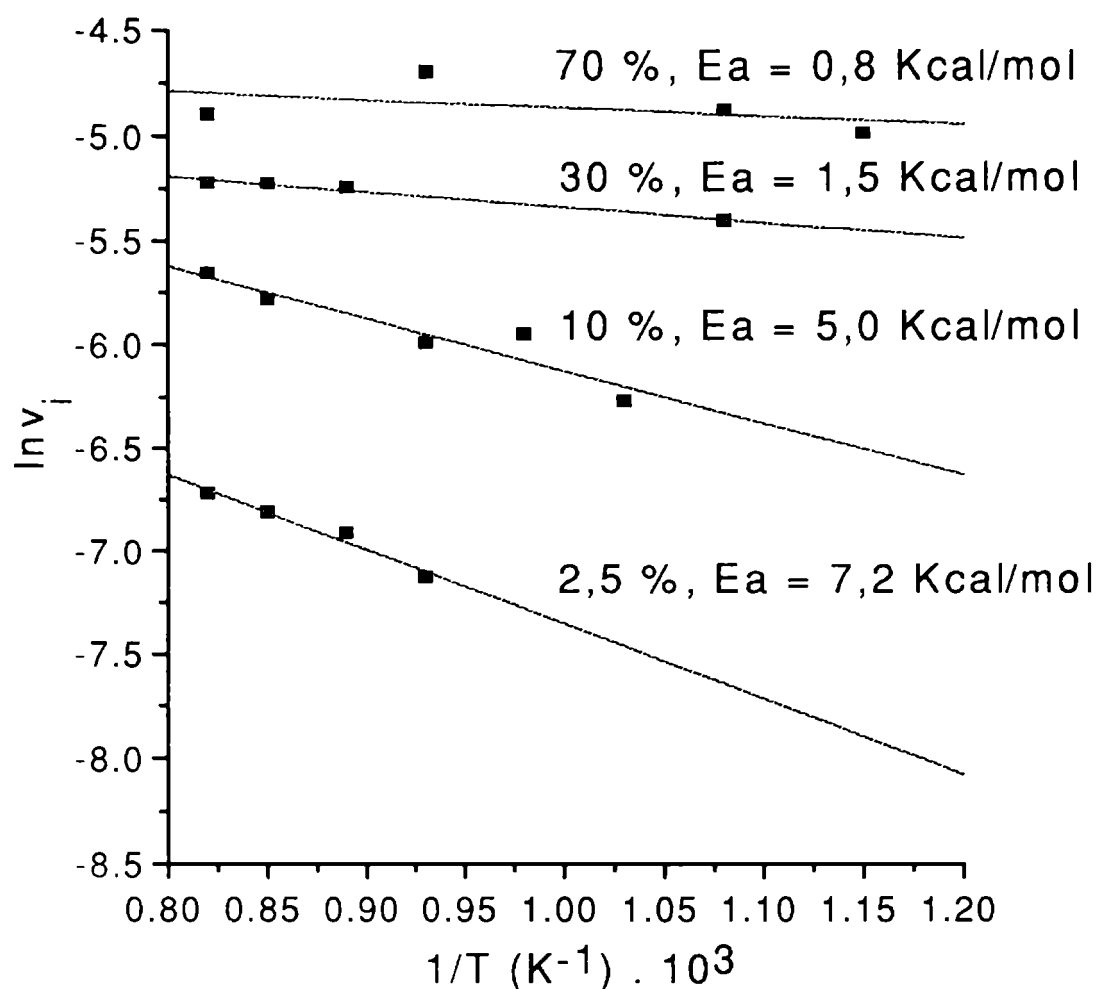


**Tabla 4.2:** velocidad ( $v_i$ ) y grado de reacción ( $\alpha_i$ ) de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  para diferentes porcentajes de carbono y a diferentes temperaturas

Muestra	% de carbono	$M_0(\text{mg})$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$v_i(1/\text{s})$	$\alpha_i$	Experi- mento
M6	2,5	20,59	800	0,0008	0,028	105
M6	2,5	20,54	850	0,0010	0,022	106
M6	2,5	25,27	900	0,0011	0,042	107
M6	2,5	20,64	950	0,0012	0,027	108
M3	10	10,27	700	0,0019	0,101	78
M3	10	10,03	750	0,0026	0,146	77
M3	10	10,23	800	0,0025	0,153	76
M3	10	11,34	900	0,0031	0,102	70
M3	10	11,09	950	0,0035	0,103	69
M2	30	10,35	650	0,0045	0,377	10
M2	30	10,18	850	0,0053	0,654	234
M2	30	10,41	900	0,0054	0,615	233
M2	30	12.93	950	0,0054	0,646	8
M1	70	10,00	600	0,0069	0,323	6
M1	70	11,50	650	0,0077	0,461	4
M1	70	10,38	800	0,0092	0,661	3
M1	70	11,35	950	0,0075	0,673	2

habían exhibido: la temperatura tiene poco efecto sobre la velocidad de la carbocloración en su etapa inicial.

La magnitud de las energías de activación son inferiores a los valores típicos de procesos puramente químicos. De modo que la etapa inicial deberá tener un aporte difusional importante.



**Figura 4.8:** estimación de la energía de activación de la etapa inicial para diferentes %C en la mezcla sólida original.

### La energía de activación y la corrección debido a la interacción C-Cl<sub>2</sub>.

Ya hemos establecido que la interferencia de la interacción C-Cl<sub>2</sub> podía despreciarse en cuanto a la evaluación de los resultados de los experimentos de carbocloración. El criterio empleado fue el de la magnitud relativa de la velocidad y extensión de ambos procesos.

Adicionalmente, podemos evaluar el efecto sobre la energía de activación para el mayor porcentaje de carbono utilizado.

El cálculo de la energía de activación para muestras con 70% de carbono, en base a valores de velocidad corregidos por la interacción C-Cl<sub>2</sub>, da como resultado 0,2 Kcal/mol. Este valor es indicativo de una contribución prácticamente absoluta de los procesos de transferencia de masa al proceso global, lo cual ya fue inferido a partir de los valores de velocidad no corregidos. Por lo tanto, la interacción C-Cl<sub>2</sub> no enmascara un comportamiento diferente, al menos en cuanto a la naturaleza del proceso controlante. Es de esperar que para

contenidos de carbono menores, la interferencia de la interacción entre el cloro y el carbono sea mucho menos importante.

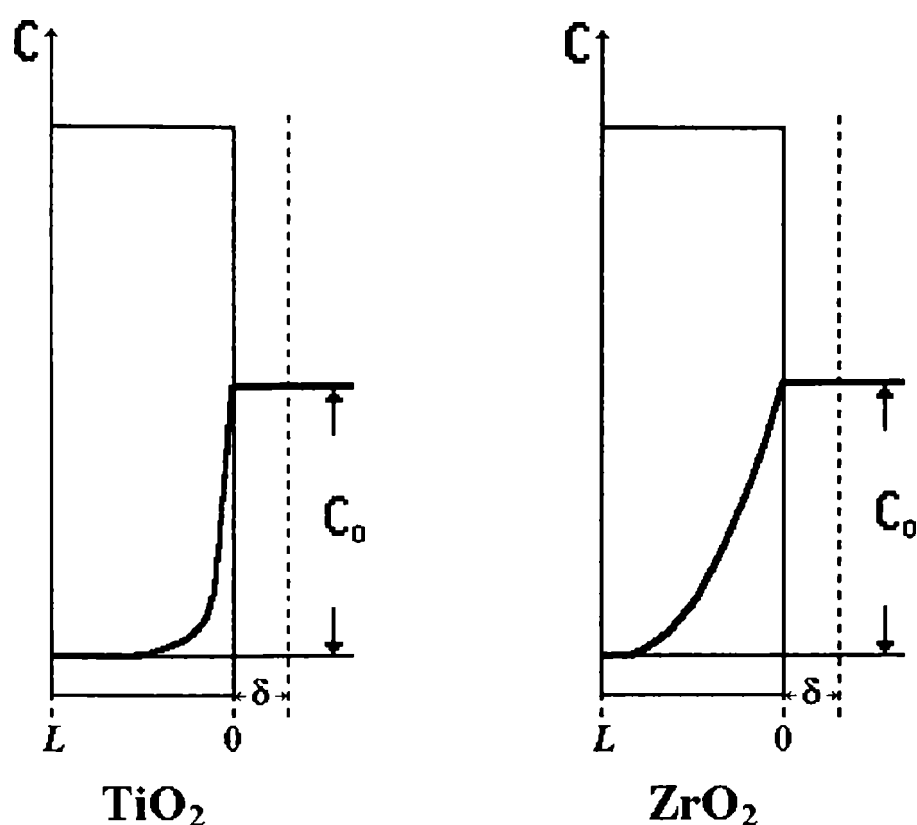
#### *Generalización de los efectos de la temperatura y el porcentaje de carbono.*

De la tabla 4.2 podemos extraer cuáles son las tendencias generales observadas respecto del efecto de la temperatura y el porcentaje de carbono sobre el grado de reacción y velocidad de la etapa inicial. Para una dada temperatura, un aumento del porcentaje de carbono provoca el aumento de la velocidad (figura 4.8) y el aumento del grado de reacción (figuras 4.7a y b). Para un porcentaje de carbono fijo, el aumento de la temperatura ocasiona un leve aumento de la velocidad de reacción (figura 4.8) y un aumento en el grado de reacción (figuras 4.4, 4.7a y b)

#### **Contribución de los fenómenos difusionales a los procesos controlantes.**

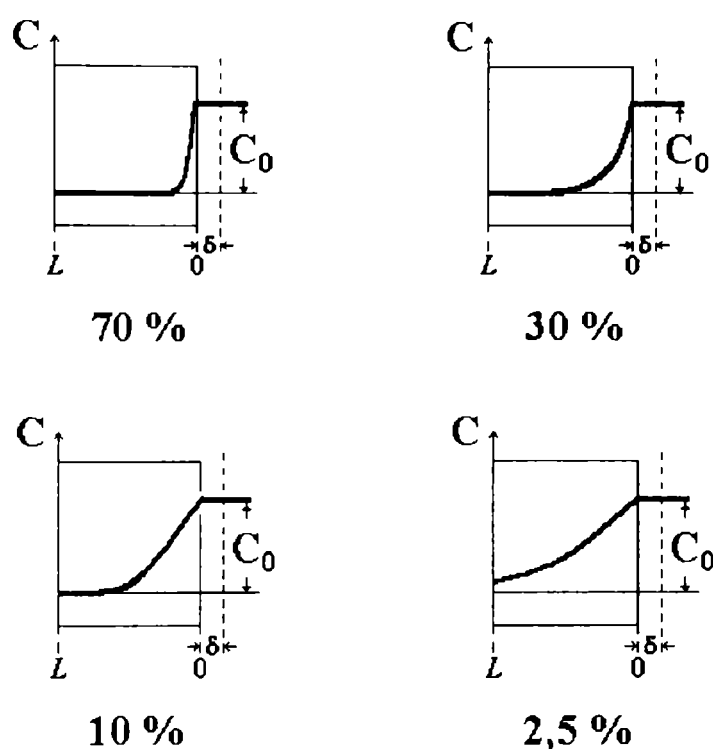
La  $E_a$  para la etapa inicial de carbocloración del  $\text{TiO}_2$  (70 % de carbono:  $\sim 1 \text{ Kcal/mol}$ , figura 4.8) es muy inferior a aquella correspondiente al  $\text{ZrO}_2$  (70 % de carbono:  $\sim 11 \text{ Kcal/mol}^{[1]}$ ). Esto significa que para el  $\text{TiO}_2$  la contribución de la componente química, en relación a la difusional, es muy inferior (rever figura 1.3). Teniendo en cuenta la similitud entre las características morfológicas de los dos óxidos (capítulo 2), podemos suponer iguales condiciones para la difusión gaseosa en el interior del sólido (ver nota 1 del capítulo 1). De este modo, y en base a los razonamientos vinculados con la figura 1.3, el comportamiento del  $\text{TiO}_2$  se corresponde con una mayor reactividad intrínseca del sólido, lo cual ya fue puesto de manifiesto en base a otras observaciones (§ 3.1.1 y § 4.2.1).

La descripción de esta disminución de la resistencia química para  $\text{TiO}_2$  en relación a la del  $\text{ZrO}_2$  puede realizarse en base a los conceptos asociados al control mixto (sólo resistencia interna) en sólidos porosos (régimen 3, capítulo 1): si la reactividad intrínseca de la muestra sólida, en igualdad de condiciones experimentales, es mayor en la carbocloración del  $\text{TiO}_2$  que en la del  $\text{ZrO}_2$ , esto conduce a que el  $\text{Cl}_2(\text{g})$  se agote en zonas menos profundas en el primer caso. Es decir, el perfil de concentración de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (rever la figura 1.2) para cada óxido será diferente, tal como muestra esquemáticamente la figura 4.9[Nota 2]. Esto significa que para la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  la componente difusional es mayor (no en términos absolutos, sino en relación a la química) ya que el perfil de concentración de reactivo gaseoso tiende, con respecto al  $\text{ZrO}_2$ , al del caso límite de control difusional (régimen 2, figura 1.2, capítulo 1). En términos de la imagen presentada en el capítulo 1 para el control mixto (§ 1.1.4), la interfase que separa las zonas de reacción D y Q, a igual cantidad de muestra, se hallará mas cercana a la superficie externa del sólido en el caso del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.9:** perfiles (esquemáticos) de concentración de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en el interior de muestras de óxido más carbono que justificarían las velocidades relativas de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  en las etapas inicial y rápida respectivamente.

Este modelo para reacciones sólido-gas bajo control mixto en sólidos porosos también permite explicar el efecto del porcentaje de carbono en la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ . Para ello podemos hacer una analogía con las consideraciones relacionadas con la figura 1.3, en donde se comentaban los cambios de regímenes controlantes, a diferentes temperaturas, en base a la diferente reactividad intrínseca del sólido. En el caso que nos ocupa, uno de los efectos de la cantidad relativa de carbono es afectar la difusión del  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en los espacios interpartícula de la muestra. Dado que en el proceso de interacción entre el carbono y el  $\text{Cl}_2(\text{g})$  parte de este último es retenido, el efecto neto de un aumento del porcentaje de carbono, se traduce como una disminución del coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$ ,  $D_{ef}$  (equivalente a una disminución de la porosidad y/o aumento de la tortuosidad[Nota 3]. Ver ecuación (6) del apéndice 2 del capítulo 1). Para diferentes proporciones de carbono, el cambio de los perfiles de concentración sería del tipo al representado en la figura 4.10. Por comparación con la figura 1.3, el efecto de una disminución en las cantidades relativas de carbono produce el mismo efecto que el de una disminución relativa en la reactividad intrínseca del sólido[Nota 4], por lo que la  $E_a$  aparente debe tender a aumentar a medida que disminuye el porcentaje de carbono, en coincidencia con lo observado (figura 4.8) .



**Figura 4.10:** efecto del porcentaje de carbono sobre los perfiles de concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior de la mezcla sólida (el carácter de los gráficos es sólo cualitativo).

Para establecer si la etapa inicial se halla bajo control difusional en la fase gaseosa y/o en los espacios interpartículas de la muestra sólida, podemos efectuar un análisis en base a lo presentado en el capítulo 1 (§ 1.1.3). La velocidad de carbocloración, expresada en moles de  $\text{Cl}_2$  por segundo vendrá dada por (ecuación (1.11))

$$v(\text{mol Cl}_2 / s) = \frac{0,5(p_G - p_I)}{\Omega} \quad (4.18)$$

donde  $p_G$  y  $p_I$  son las presiones parciales de  $\text{Cl}_2$  en el seno del gas y en el interior del sólido respectivamente y  $\Omega$  representa la resistencia asociada a la reacción. Recordemos que la resistencia  $\Omega$  se expresaba, para el caso de control difusional, como suma de tres componentes (ecuación (1.12)):

$$\Omega = \frac{RT}{\pi r^2 \gamma} + \frac{RTL}{\pi r^2 D_{ef}} + \frac{p_G}{\varphi} \quad (4.19)$$

en la que  $r$  es el radio de la boca del crisol (ver figura 5.5),  $\gamma$  es el coeficiente de transferencia en la capa límite,  $L$  es la profundidad de muestra sólida,  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido y  $\varphi$  es el flujo molar (mol/s) de cloro en las proximidades de la muestra. Los primeros dos términos de  $\Omega$  se refieren, respectivamente, a la

difusión del cloro externa e interna y el tercer término da cuenta del efecto de agotamiento de reactivo gaseoso (ver apéndice 2. Capítulo 1). En nuestro caso, para analizar los efectos de transferencia de masa en la fase gaseosa (obviando por el momento el segundo término de  $\Omega$ ), podemos estimar las resistencias correspondientes. Los cálculos para una temperatura de 950 °C dan como resultado (ver apéndice)

$$\frac{RT}{\pi r^2 \gamma} \equiv 1 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$$

$$\frac{p_G}{\phi} \equiv 2 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$$

La velocidad de reacción promedio a 950 °C y para un 70 % de carbono (figura 4.8) es, en base a la estequiometría dada por la ecuación (4.2),  $7 \times 10^{-7} \text{ mol Cl}_2/\text{s}$ . El valor experimental de resistencia obtenido a partir de la ecuación (4.16), considerando  $p_1 = 0$ , es  $7 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$ . A pesar del carácter aproximado de los cálculos, podemos decir que no habría un efecto marcado de los fenómenos asociados con la transferencia de masa en la fase gaseosa, de modo que la contribución principal a la resistencia global sería de carácter difusional en los espacios interpartículas de la muestra sólida (para  $L = 0,2-0,5 \text{ cm}$ , esto implicaría un  $D_{ef}$  del orden de  $10^{-2}-10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , lo cual es razonable).

Para temperaturas inferiores a 950 °C y/o para menores porcentajes de carbono, la velocidad de reacción experimental es menor. Por ejemplo, en la tabla 4.2 se ve que para 10 % de carbono las velocidades llegan a ser hasta un orden de magnitud menor que las correspondientes a 70 % de carbono. Por lo tanto, la resistencia experimental aumentará en un orden. Teniendo en cuenta que el coeficiente de transferencia no es muy sensible a cambios de temperatura, significa que en estos casos el sistema estará absolutamente fuera de control difusional en la fase gaseosa.

Los estudios realizados sobre la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup> mostraron que la velocidad de reacción de la etapa rápida es independiente del caudal gaseoso y que se halla bajo control mixto (químico-difusional en poros). La velocidad de carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  (950 °C,  $p_{\text{Cl}_2} = 266 \text{ torr}$ . y 70 % de carbono), es de  $6 \times 10^{-7} \text{ mol Cl}_2/\text{s}$ , lo cual implica una resistencia experimental de  $8 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$ . Estos son valores muy similares a los correspondientes al  $\text{TiO}_2$ . Podemos decir, entonces, que la velocidad de la etapa rápida del  $\text{ZrO}_2$  es de igual magnitud que la correspondiente a la etapa inicial de  $\text{TiO}_2$  en igualdad de condiciones. Esto significa que la velocidad de la reacción es independiente de las características químicas

particulares de cada sistema, lo cual es razonable en el caso en que ambas se hallen bajo control difusional.

Como conclusión podemos decir que la etapa inicial de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  para temperaturas altas ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) y altos porcentajes de carbono (70 %) se halla bajo control difusional del gas en el interior del sólido. A menores temperaturas y menores porcentajes de carbono la difusión interna sigue siendo el principal proceso controlante con un pequeño efecto de naturaleza química (que aumenta con el % de carbono), lo que normalmente se sigue describiendo como *control difusional interno*.

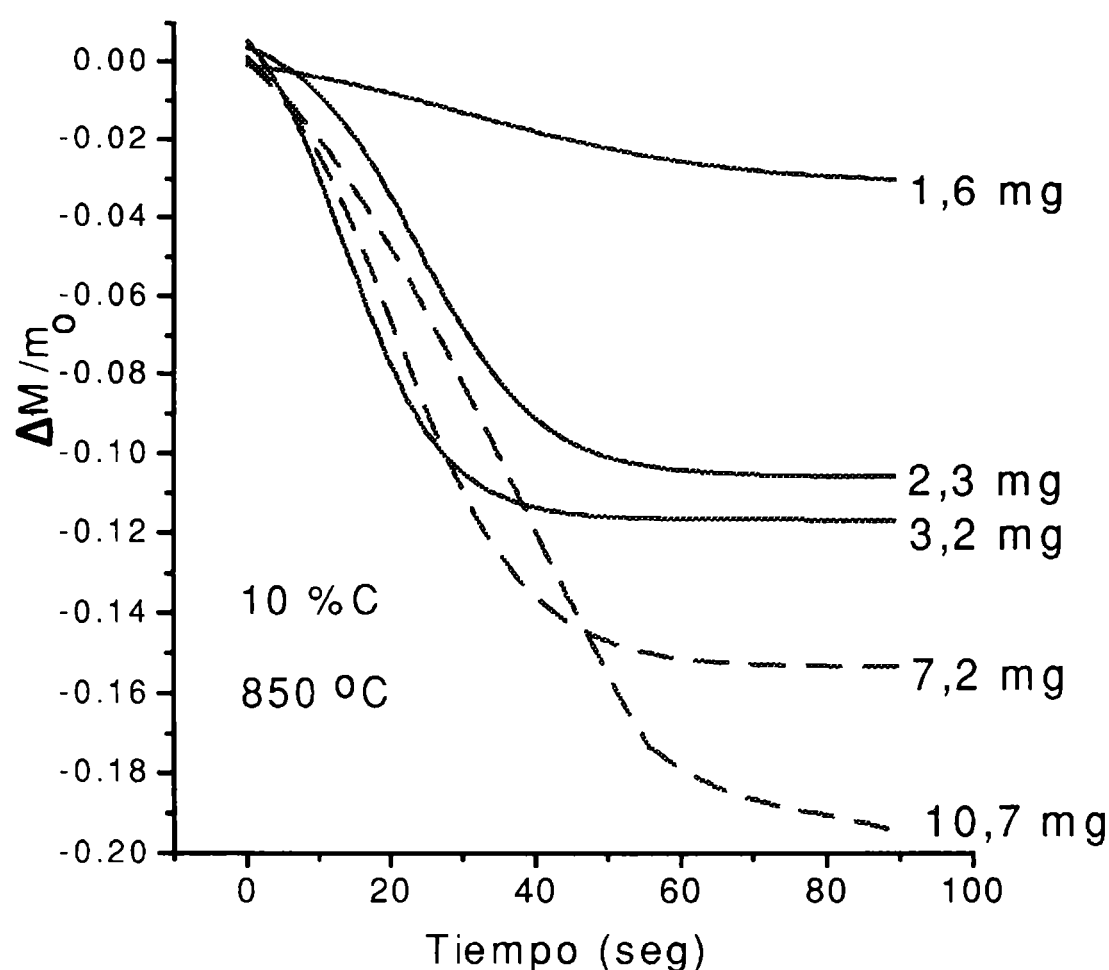
#### 4.2.2.2 Efecto del tamaño de la muestra.

En el caso en que la contribución de la difusión en el interior del sólido es importante, la velocidad del proceso global deberá verse afectada con el cambio de la masa de muestra sólida, ya que involucra un cambio en la profundidad  $L$  (ver ecuaciones (4.16) y (4.17)). Esto da un criterio experimental, adicional a los teóricos ya expuestos, para establecer el grado de contribución de la difusión interna al proceso global.

En la figura 4.11 se muestra el ajuste de los primeros 100 segundos para experimentos termogravimétricos de carbocloración de  $\text{TiO}_2$ , realizados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  y para diferentes masas totales iniciales ( $M_0$ ), con un 10 % de carbono. En esta figura observamos, primero: la velocidad de reacción aumenta con el aumento de  $M_0$  hasta alrededor de los 7 mg (curvas llenas) y luego decae (curvas de trazos). Segundo: el grado de reacción ( $\alpha_1$ ) aumenta con  $M_0$ . Estas características también se observan a otras temperaturas (capítulo 5). Haremos unos comentarios acerca de estos comportamientos.

#### *Efecto de la masa total sobre el grado de reacción.*

El efecto del tamaño de la muestra sobre el grado de reacción inicial de la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  también fue observado para la etapa rápida (capítulo 1) en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2^{[1]}$  y constituye un resultado peculiar. En el trabajo relacionado al  $\text{ZrO}_2$  se hizo notar que un comportamiento de esta naturaleza no ha sido informado para las



**Figura 4.11:** efecto de la masa total de muestra,  $M_0$ , sobre la velocidad de reacción de la etapa inicial.

reacciones de carbocloración. La interpretación de estos resultados se realiza en base a fenómenos difusionales y se presentarán en el capítulo 5.

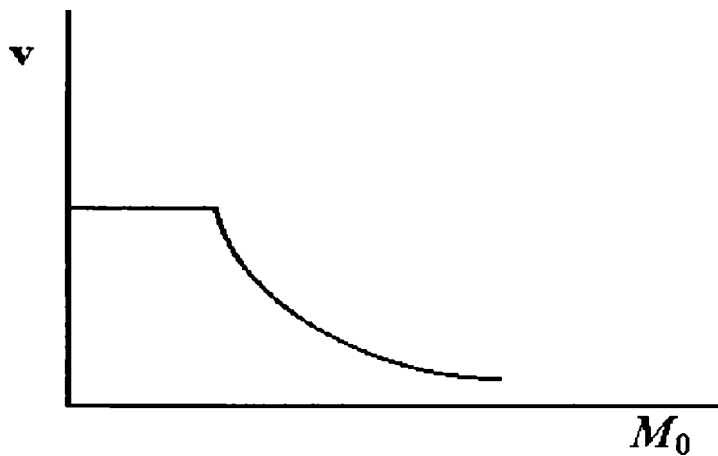
La dependencia del grado de reacción con  $M_0$  es diferente para distintos porcentajes de carbono. De la observación de la tabla 4.2 se puede establecer que, para una dada temperatura, la masa necesaria para alcanzar un determinado grado de reacción  $\alpha_j$ , es mayor para porcentajes de carbono menores.

#### *Efecto de la masa total sobre la velocidad de reacción.*

La dependencia de la velocidad de reacción con  $M_0$  significa que hay un efecto de la difusión en el interior del sólido, tal como fue sugerido arriba. La disminución de la velocidad con el aumento del tamaño de la muestra constituye el comportamiento esperado, ya que la velocidad de una reacción bajo control difusional interno es inversamente proporcional a la profundidad de lecho de sólido reactivo (ver expresión para la resistencia difusional interna.



Capítulo 1. Apéndice 2). En el caso de masas menores a 7 mg, el aumento de velocidad con la masa (observado también para el  $\text{ZrO}_2^{[1]}$ ) es anómalo y es indicio de un fenómeno más complejo. La figura 4.12 esquematiza el comportamiento teórico esperado. Allí se indica que la velocidad de la reacción aumenta al disminuir la masa hasta un valor para el que se alcanza un plateau. En la zona del plateau, la velocidad es independiente de la masa dado que se ha eliminado la resistencia interna a la difusión. En ausencia de otro tipo de resistencia difusional, esto indica que la reacción se halla bajo control químico. En el capítulo 5 se interpreta la dependencia anómala manifestada a masas pequeñas.



**Figura 4.12:** relación teórica entre la velocidad de reacción y la masa total de muestra que. El "plateau" para muestras pequeñas corresponde a un control químico.

Con el fin de sintetizar la información presentada, se incluye a continuación la tabla 4.3, en la que figura los efectos generales observados de las variables experimentales sobre la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial.

**Tabla 4.3: efecto de las variables experimentales sobre  $v_i$  y  $\alpha_i$**

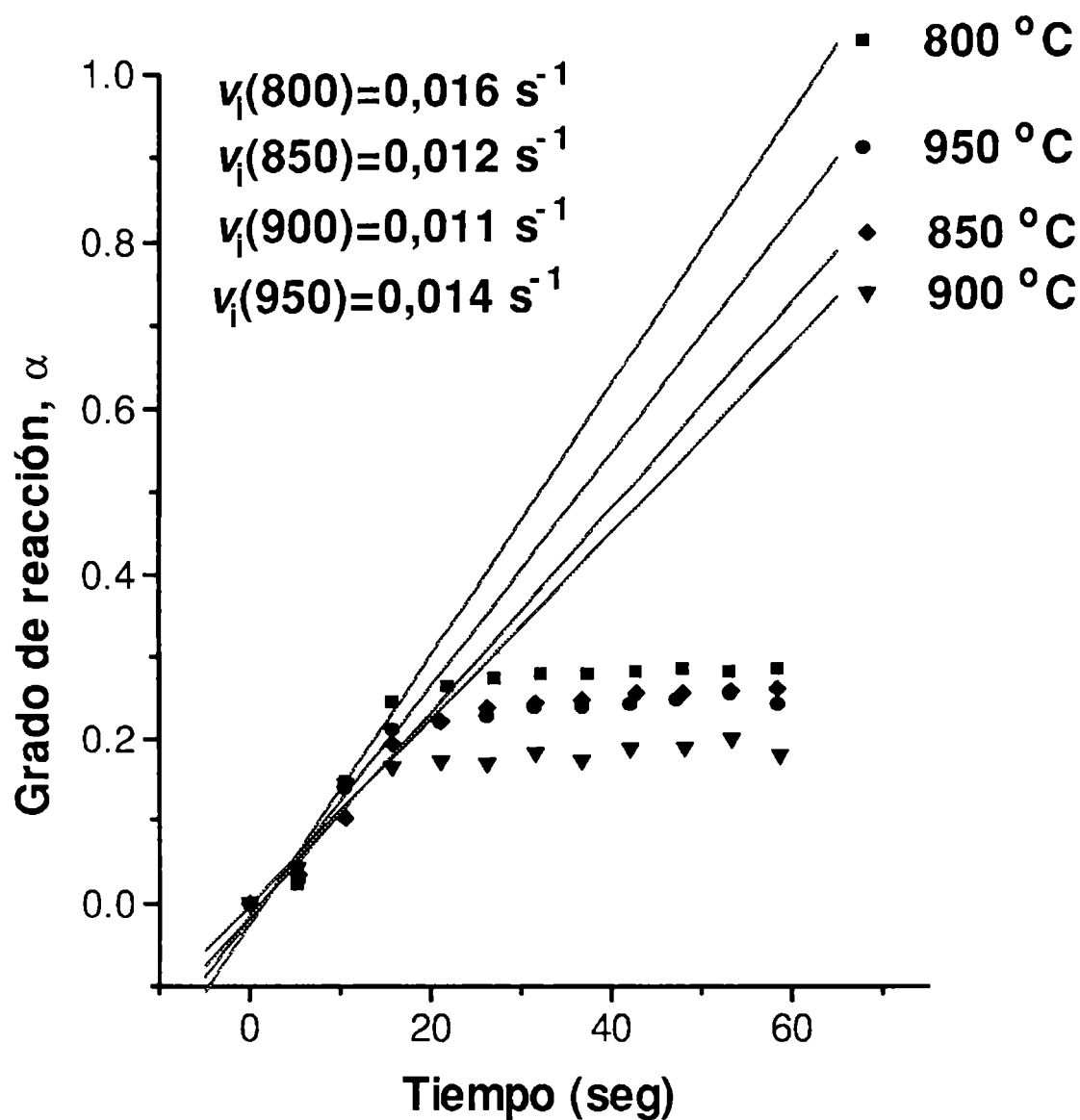
variable	velocidad ( $v_i$ )	grado de reacción ( $\alpha_i$ )
aumento de $T$	aumento (leve)	aumento
aumento del % de C	aumento	aumento
aumento de $M_0$		
$M_0$ "pequeños"	aumento	aumento (mayor a mayor
$M_0$ "grandes"	disminución	aumento % de C)

#### 4.2.2.3 La etapa inicial y la cinética intrínseca.

De acuerdo con lo presentado hasta el momento, sabemos que la etapa inicial transcurre bajo control difusional interno para las condiciones experimentales aplicadas. La posibilidad de entrar en control químico es el condicionante para poder realizar un estudio para la determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos. La práctica usual para minimizar los efectos difusionales, en acuerdo con la figura 4.12, consiste en trabajar con muestras cuyo tamaño sea lo más pequeño posible. En nuestro caso, el límite inferior es 1 mg (capítulo 2). El comportamiento exhibido en la figura 4.11 para masas menores que 7 mg, al margen de sus características contrarias a las esperadas, no es indicativo de un control químico. Otra opción para "salir" del control difusional consistiría en disminuir el porcentaje de carbono y/o la temperatura. Una disminución de la temperatura implica un aumento de la resistencia química. Un descenso del porcentaje de carbono provoca un aumento del coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$  en la muestra sólida (§ 4.2.2.1), lo que se traduce como una disminución de la resistencia interna a la transferencia de masa. No obstante, tal como se indica en la tabla 4.3, estos cambios provocan una disminución del grado de reacción alcanzado por la etapa inicial y esto dificulta las mediciones de velocidad de reacción para masas totales pequeñas. De esta manera, se efectuaron experimentos de carbocloración a cuatro temperaturas, con masas de 1 mg y con muestras conteniendo 30 %C, para las que el grado de reacción deberá ser mayor que para muestras con un 10 %C. La figura 4.13 muestra las curvas termogravimétricas correspondientes a los primeros 60 segundos, conjuntamente con los ajustes lineales de cada etapa inicial y los valores de las velocidades derivados de estos ajustes. De la figura 4.13 observamos que el grado de reacción de la etapa inicial (del orden de 0,2 para todos los experimentos) se ha incrementado en relación a los correspondientes al 10 %C (Figura 4.11). También se observa que la temperatura prácticamente no tiene efecto sobre la velocidad de reacción de la etapa inicial, lo cual nos indica que en estas condiciones los efectos difusionales son muy marcados. Es evidente que el incremento del porcentaje de carbono, aún en este caso de llevar la masa de la muestra a un mínimo, opera de manera que la resistencia interna a la difusión es importante.

Es importante destacar que no se realiza un estudio del efecto de la presión parcial de cloro debido a que bajo condiciones de control difusional interno la velocidad resulta proporcional a la primera potencia de dicha presión. No obstante esto no es representativo de la función  $F(P)$  (ecuación (1.4)), función que contiene información cinético-química intrínseca.

En resumen, la etapa inicial de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  transcurre bajo control difusional interno, situación que es, desde el punto de vista práctico, imposible de evitar,



**Figura 4.13:** primeros segundos de carbocloración para muestras de ~ 1 mg y 30 %C.

debido a que las condiciones experimentales que favorecen un control químico tienden a eliminar a dicha etapa. Por lo tanto, no es posible acceder a parámetros cinéticos intrínsecos.

#### 4.2.2.4 La etapa inicial y la posibilidad de control por transferencia de calor.

Dado que la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  es una reacción exotérmica (§ 4.1.1) cabría la posibilidad que una deficiente disipación del calor desprendido durante la reacción ocasione una elevación de la temperatura. De esta manera la alta velocidad de la etapa inicial en relación

a la etapa final podría deberse a una aceleración de la reacción a raíz de un sobrecalentamiento del sólido reactivo en los instantes iniciales. Para descartar un efecto de la transferencia de calor es necesario estimar la magnitud de la elevación de la temperatura del sólido. Para ello consideraremos las condiciones de máximo desprendimiento de calor por unidad de tiempo. El calor desprendido es mayor a mayor temperatura (ecuación (4.6)) y las velocidades de reacción más altas corresponden temperatura y a %C altos (tabla 4.3).

Para realizar el cálculo tomamos como valor representativo la velocidad del experimento 2 (Tabla 4.2) el cual es equivalente a  $3,2 \times 10^{-7}$  mol  $\text{TiO}_2/\text{s}$ .

A partir de la expresión (4.6), a  $950^\circ\text{C}$  (1223 K) el calor estándar de reacción es 46,1 KJ/mol, por lo tanto el calor desprendido en la unidad de tiempo es  $46,1 \times 3,2 \times 10^{-7} = 1,5 \times 10^{-5}$  KJ/s, entonces el calor total desprendido en la etapa inicial ( $\Delta t \approx 100$  s) es  $1,5 \times 10^{-5} \times 100 = 1,5 \times 10^{-3}$  KJ = 1,5 J. Para 11,35 mg de una mezcla  $\text{TiO}_2$ -70%C la capacidad calorífica (en base a datos de la referencia [9]) es  $1,8 \times 10^2$  J/ $^\circ\text{C}$ , de aquí que si todo el calor desprendido durante la etapa inicial hubiera sido empleado para calentar la masa inicial del sólido reaccionante, la elevación de la temperatura sería de  $1,8 \times 10^2 \times 1,5 = 0,03^\circ\text{C}$ .

Dicha elevación de la temperatura es totalmente despreciable, por lo tanto se descarta cualquier efecto de transferencia de calor como responsable de la existencia de la etapa inicial.

#### 4.2.2.5 La etapa inicial y la transformación de fase anatasa-rutilo.

Para evaluar un posible efecto de la transformación de fase anatasa-rutilo, la cual es inducida por la presencia de  $\text{Cl}_2$  (capítulo 3), sobre la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ , vamos a comparar los cambios de energía libre asociados a cada proceso. A  $950^\circ\text{C}$ , el  $\Delta G^\circ$ (anatasa-rutilo) es (en base a datos de la referencia [9]) -5,9 KJ/mol, mientras que, a partir de la ecuación (4.5) se calcula que para  $950^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G^\circ$ (carbocloración) es -369,2 KJ/mol.

En base a la pequeña diferencia de estabilidad entre las dos formas cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , en relación a la energía libre de carbocloración, se puede establecer que la transformación de fase anatasa-rutilo no tiene relación con el cambio de la etapa inicial a la final. Por lo tanto, en el estudio de la etapa final, tampoco se considerará a la transformación de fase anatasa-rutilo como una interferencia a la carbocloración.

#### 4.2.3 La etapa final.

Como ya hemos mencionado, una vez transcurrida la etapa inicial, la reacción de carbocloración continúa través de lo que denominamos la etapa final (figura 4.2).

Los cálculos de resistencia a la transferencia de masa realizados en relación a la etapa inicial permitieron establecer que la resistencia asociada a la transferencia del cloro en el gas

podía despreciarse. En base a ésto y teniendo en cuenta que las velocidades de la etapa final son inferiores a la de la etapa inicial en dos a tres órdenes de magnitud, podemos afirmar que *la etapa final transcurre absolutamente fuera de todo control difusional en la fase gaseosa*. Por lo tanto solamente podrán contribuir a la resistencia global, la difusión en el interior del sólido<sup>[Nota 3]</sup> y los procesos intrínsecamente químicos.

Si las condiciones para la difusión en el interior del sólido son las mismas que las que rigen la difusión durante el transcurso de la etapa inicial, la resistencia asociada a este proceso valdrá lo mismo durante la evolución de la reacción a través de la etapa final. De esta forma, si la porosidad, tortuosidad y demás propiedades del sólido no varían sensiblemente al pasar de la etapa inicial a la final (lo cual es una suposición razonable), la notable disminución de velocidad al cambiar de etapa podrá significar:

i) un aumento de la componente química a la resistencia interna debido a una disminución de la velocidad de los procesos químicos.

ii) que la reacción se encuentra aún bajo control difusional interno y que el gradiente de presión ( $p_G - p_I$ ) disminuye sensiblemente.

iii) una combinación de i) y ii)

El cumplimiento de las opciones i) o iii) implicará que las energías de activación de la etapa final deberían ser mayores que las correspondientes a la etapa inicial, mientras que si el único efecto fuera el dado por la opción ii), las energías de activación tendrían valores similares a los correspondientes a la etapa inicial.

#### **4.2.3.1 La etapa final. Resultados experimentales.**

Los criterios empleados para el estudio de la etapa final serán totalmente equivalentes a aquellos aplicados para el estudio de la etapa inicial. No obstante, para la etapa final presentaremos como punto de partida una serie de resultados que muestran el efecto de las variables experimentales sobre la reacción. Esto nos permitirá poder realizar un análisis previo sobre factibilidad y dificultades para dicho estudio. Luego se introducirán criterios adicionales para la evaluación de resultados.

## El efecto de la temperatura y el porcentaje de carbono.

En las figuras 4.14 a 4.18 se muestran los resultados de mediciones termogravimétricas, a tiempos largos, para diferentes temperaturas y cinco %C. Allí observamos, como hemos anticipado, que al cabo de un tiempo corto en el que la reacción transcurre a través de la etapa inicial, la reacción continúa mucho más lentamente en su etapa final. Una primera observación de las figuras 4.14 a 4.18 permite extraer alguna conclusión preliminar: contrariamente a lo que ocurría con la etapa inicial, *la temperatura posee un marcado efecto sobre las velocidades de la etapa final*. Como ya hemos hecho en el caso de la etapa inicial, para medir el efecto de la temperatura sobre la etapa final es necesario evaluar la energía de activación de la reacción.

Para determinar la  $Ea$  debemos recurrir a la metodología propuesta en el capítulo 1 (§ 1.1.4). El cálculo se efectúa (ecuación (1.13)) tomando para cada temperatura el tiempo necesario para un determinado grado de reacción,  $t_\alpha$ , y luego se grafica  $\ln t_\alpha$  vs  $1/T$ . De la pendiente (positiva) derivada del ajuste lineal de esta última gráfica se extrae  $Ea$  en unidades de  $R$ .

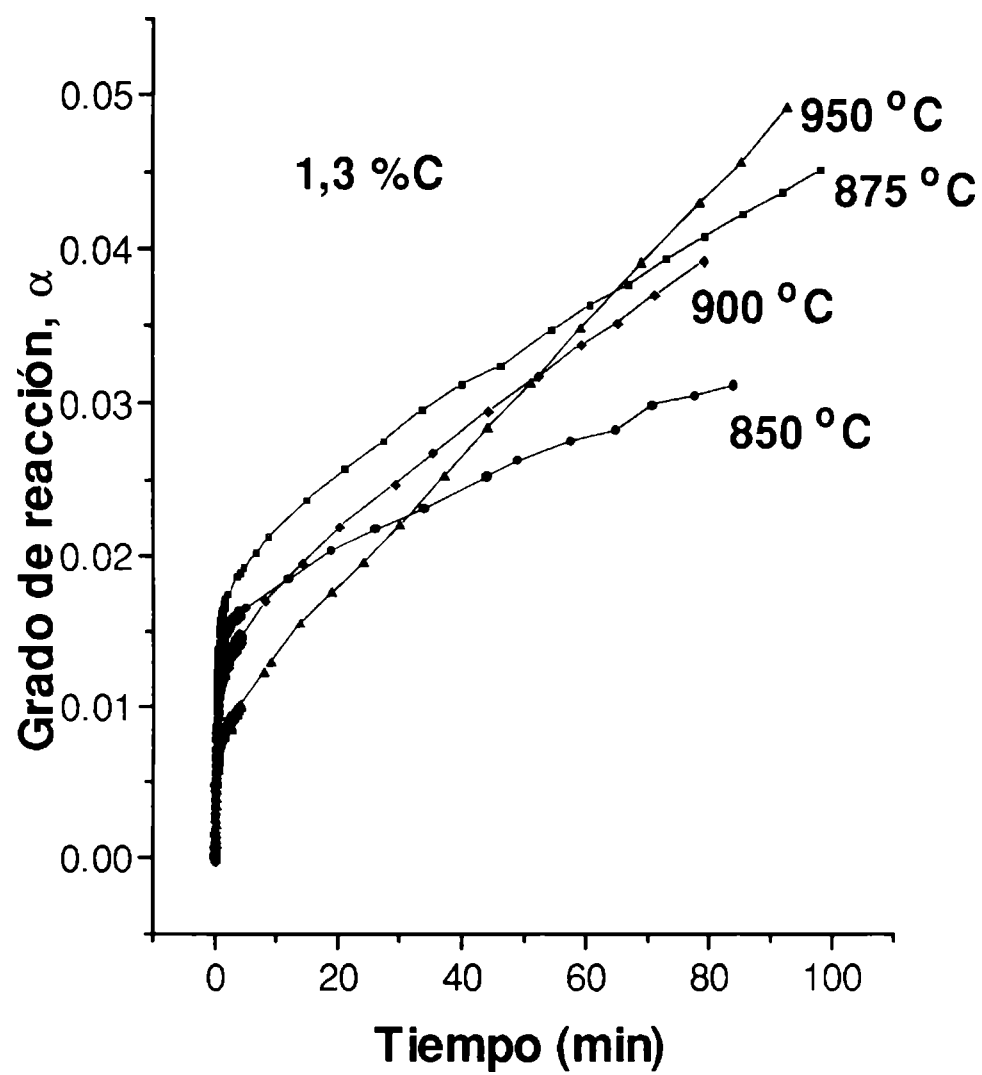
No obstante, algunas características de las curvas asociadas a la participación de la etapa inicial ofrecen cierta dificultad para realizar el cálculo de la energía de activación. Discutiremos este aspecto seguidamente.

## Interferencia de la etapa inicial para la caracterización de la etapa final.

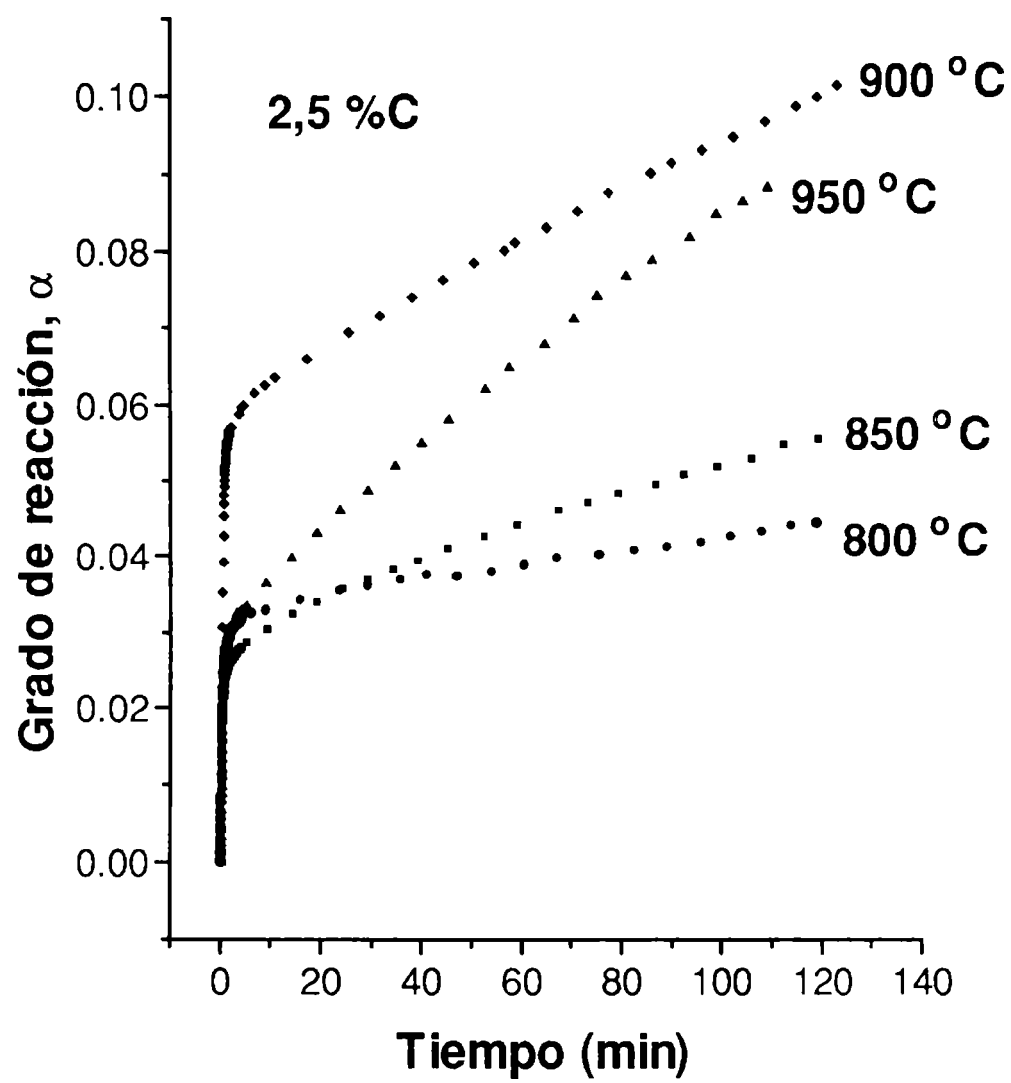
Para realizar el estudio de la etapa final es necesario eliminar, o al menos minimizar, todo posible efecto perturbador de la etapa inicial. Si bien estos efectos no son factibles de ser identificados a priori, de las figuras 4.14 a 4.18 podemos observar una interferencia para el cálculo de  $Ea$ , aunque de característica "operativa".

Por ejemplo, en la figura 4.16 (10 %C) debido a que el grado de reacción alcanzado por la etapa inicial,  $\alpha_i$ , es mayor para 800 °C que para 950 °C, las curvas correspondientes se cruzan. De aquí que para tiempos menores al de la intersección, el cálculo de la energía de activación pierde consistencia, ya que allí  $\ln t_\alpha$  disminuye con el aumento de  $1/T$  ( $Ea < 0$ ). No obstante, está claro en la figura 4.16 que la velocidad de reacción (pendiente  $d\alpha/dt$ ) a 800 °C es mayor que a 950 °C, por lo que tal inconsistencia ( $Ea < 0$ ) es el producto de la combinación entre la interferencia ocasionada por la etapa inicial y el método de cálculo.

Por otro lado, en la figura 4.18 (70 %C) las curvas de 900 °C y 950 °C presentan  $\alpha_i$  mucho mayores que para 850 °C lo que, para el método de cálculo empleado, se traduce como una sobreestimación de  $Ea$ , ya que el "desplazamiento vertical" asociado al grado de reacción

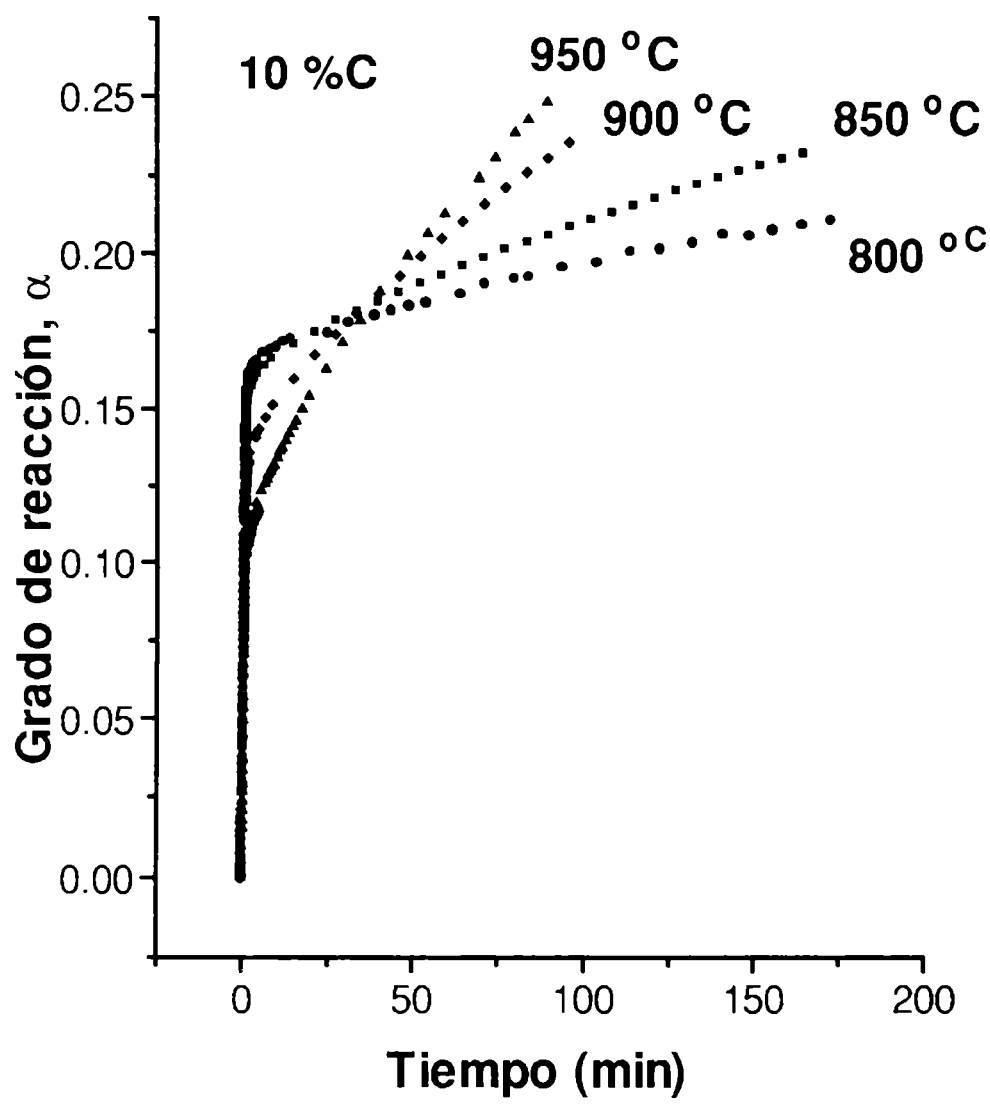


**Figura 4.14:** carbocloración a tiempos largos para 1,3 %C y diferentes temperaturas. Las líneas son para "guiar al ojo".

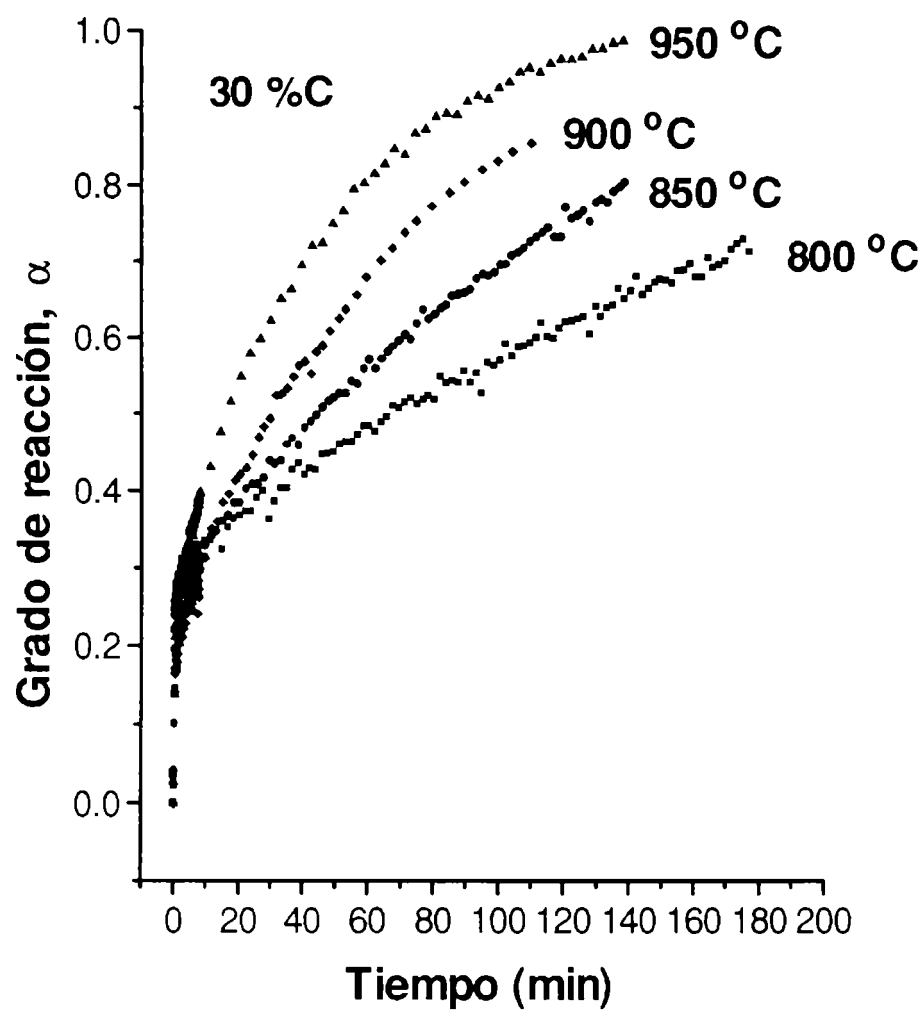


**Figura 4.15:** carbocloración a tiempos largos para 2,5 %C y diferentes temperaturas.

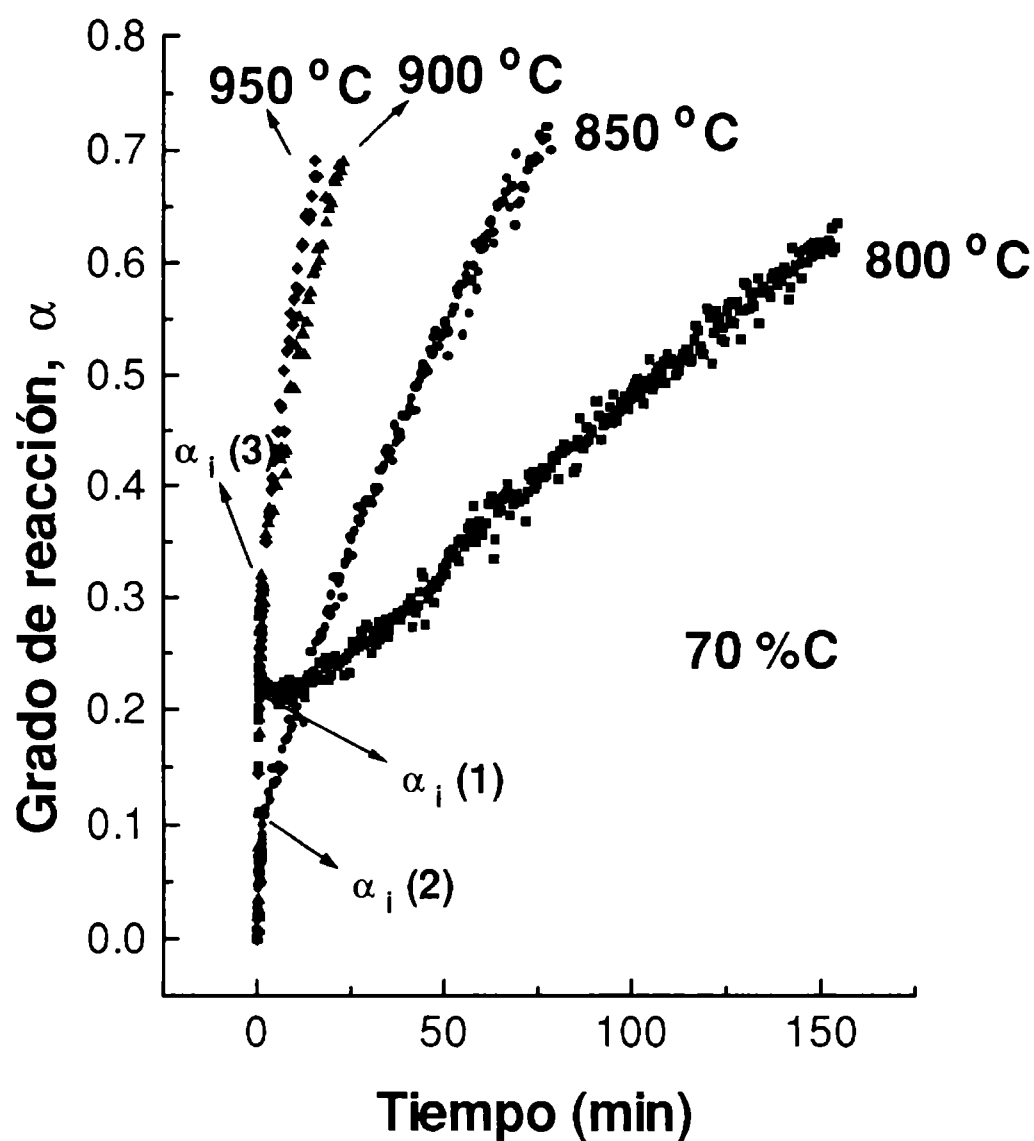




**Figura 4.16:** carbocloración a tiempos largos para 10 %C y diferentes temperaturas.



**Figura 4.17:** carbocloración a tiempos largos para 30 %C y diferentes temperaturas.



**Figura 4.18:** carbocloración a tiempos largos para 70 %C y diferentes temperaturas. Se destacan los grados de reacción correspondientes a la etapa inicial a 800 °C (1), 850 °C (2) 900 y 950 °C (3).

de la etapa inicial ocasiona, para un corte a determinado  $\alpha$ , un aumento en la diferencia de los  $t_\alpha$ , en relación a la que hubiera habido sin ese desplazamiento.

Tanto el aumento de  $\alpha_i$  con la disminución de temperatura, que está en contradicción con el comportamiento general (tabla 4.3), como el aumento desmedido de dicha cantidad con el incremento de la temperatura, constituye una dispersión experimental (difícil de controlar), cuyo origen será discutido en el capítulo 5 en base a la contribución de dos fenómenos (§ 5.1.2.4 y § 5.1.3.3).

Es obvio que este tipo de interferencia no va a estar presente en el caso en que los  $\alpha_i$ , dado un %C, sean iguales para todas las temperaturas, lo cual es dificultoso de conseguir. Una

manera alternativa de igualar los  $\alpha_i$  consiste en intentar llevarlos a cero, es decir, *eliminar la etapa inicial*. Esta posibilidad no solamente elimina la interferencia de tipo operativo antes mencionada, sino que cualquier otro posible efecto perturbador de la etapa inicial debería quedar eliminado[Nota 5].

En base a las características de la etapa inicial (ver tabla 4.3) las condiciones experimentales que hacen tender a  $\alpha_i$  a cero son :

- a) Descenso de la temperatura.
- b) Descenso en el porcentaje de carbono.
- c) Disminución del tamaño de las muestras.

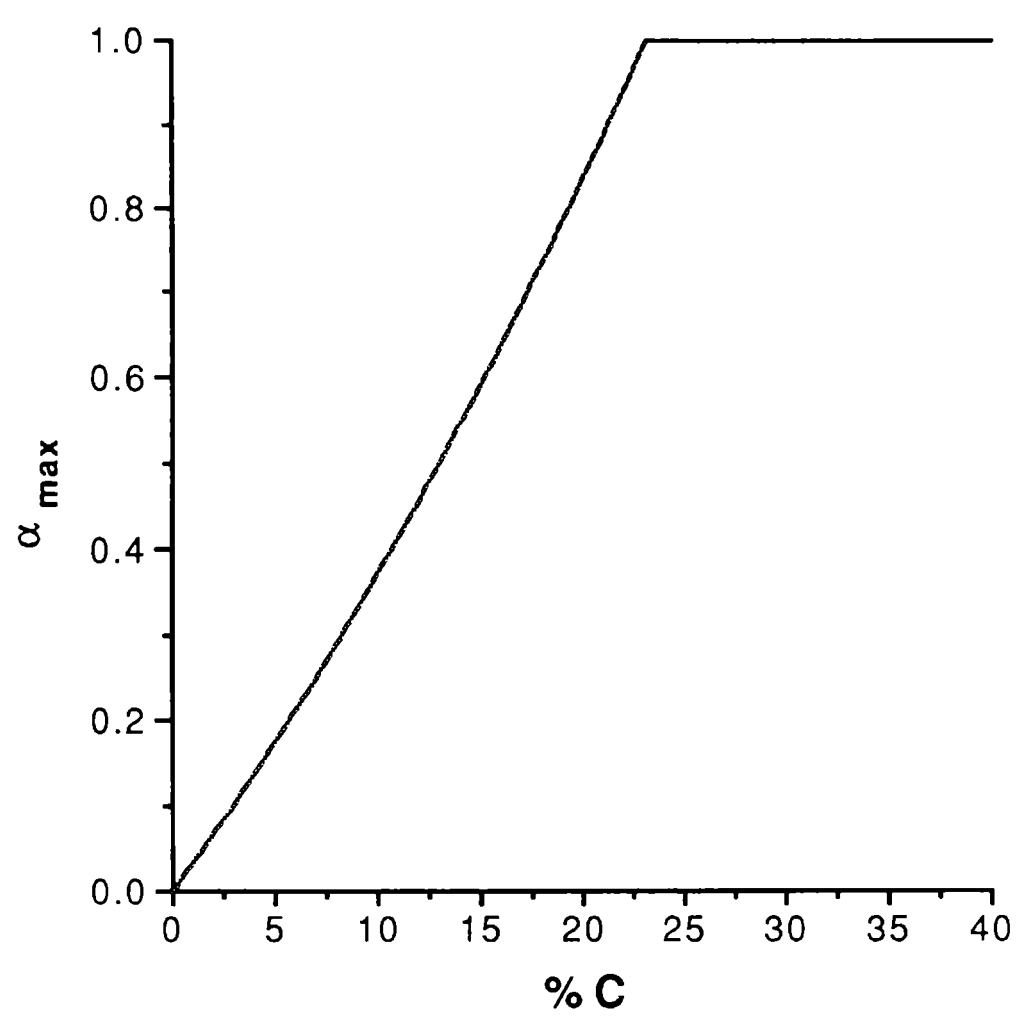
Es interesante recalcar que estas condiciones experimentales que favorecen la producción de la etapa final de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  son las mismas que favorecen la etapa lenta en relación a la etapa rápida en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ .

La elección de las condiciones experimentales óptimas para la caracterización de la etapa final requiere de una solución de compromiso entre las variables a), b) y c). En particular, se descartó realizar experimentos a bajas temperaturas debido a que la lentitud de los procesos requerirían tiempos muy largos de experimentación. De esta manera, es necesario elegir una combinación apropiada entre el tamaño de las muestras y el porcentaje de carbono.

Un punto importante a tener en cuenta en la elección de las variables experimentales, es el grado de reacción máximo teórico posible para cada porcentaje de carbono. El grado de reacción máximo,  $\alpha_{\text{max}}$ , es igual a 1 para porcentajes de carbono mayores al correspondiente a la cantidad estequiométrica (23,1 %, ecuación (4.2)), y para porcentajes menores al estequiométrico, viene dado por la expresión

$$\alpha_{\text{max}} = 3,3 \times \frac{\%}{100 - \%} \tag{4.20}$$

donde % representa el porcentaje de carbono. En la figura 4.19 se grafica la dependencia de  $\alpha_{\text{max}}$  con el % de carbono. Esto significa que para contenidos de carbono inferiores al 23 %, el estudio de la etapa final debe restringirse a grados de reacción inferiores a la unidad. La tabla 4.4 presenta los valores de  $\alpha_{\text{max}}$  para cada uno de los porcentajes de carbono empleados.



**Figura 4.19:** relación entre el grado de reacción (teórico) máximo posible a ser alcanzado por la etapa inicial, en función del %C.

**Tabla 4.4:** grado de reacción (teórico) máximo posible de alcanzar en función del porcentaje de carbono.

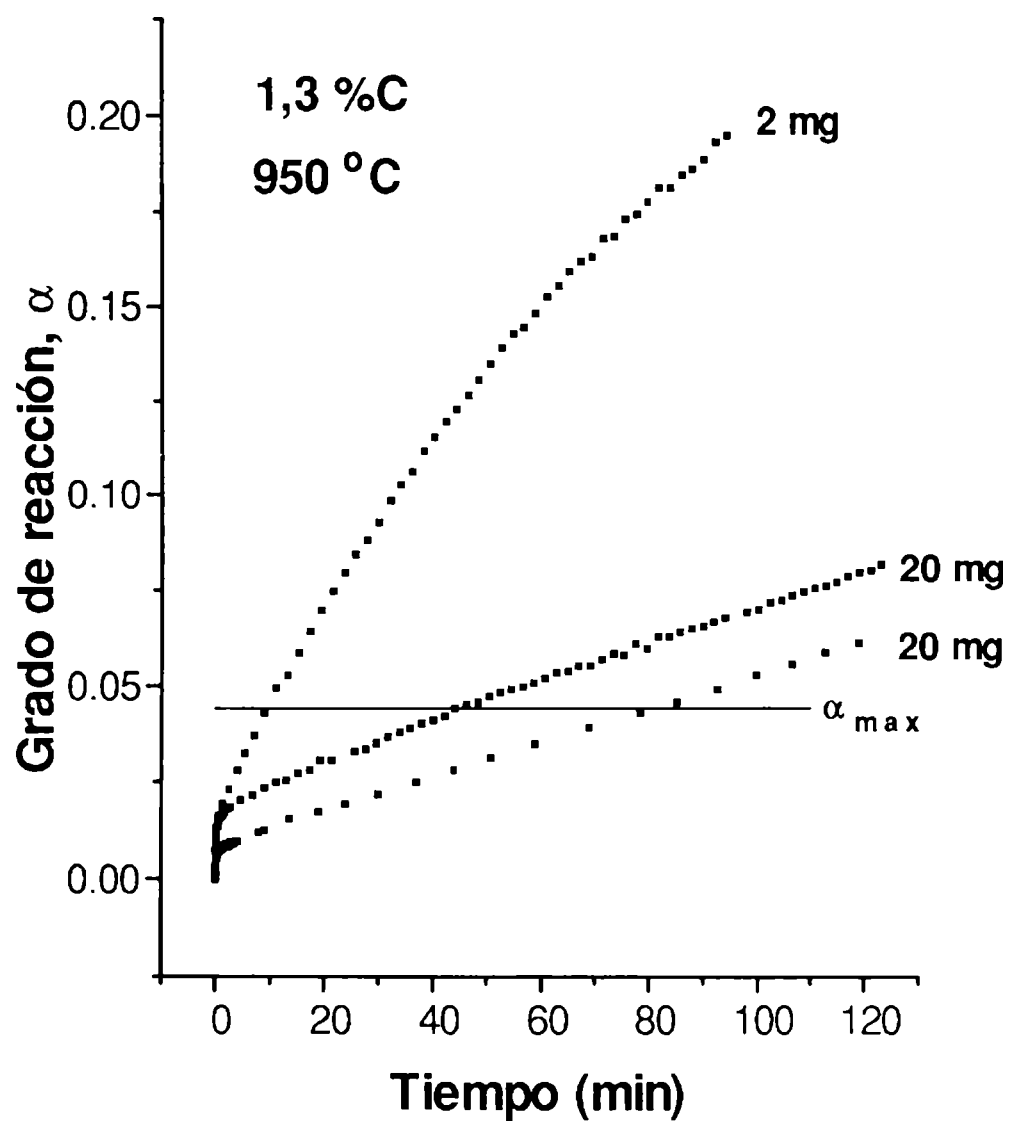
% de carbono	$\alpha_{max}$
1,3 (M5)	0,04
2,5(M6)	0,08
10(M3)	0,37
30(M2)	1,00
70(M1)	1,00

Una nueva observación de las figuras 4.14-18 permite juzgar la efectividad de las posibles estrategias experimentales propuestas para estudiar la etapa final.

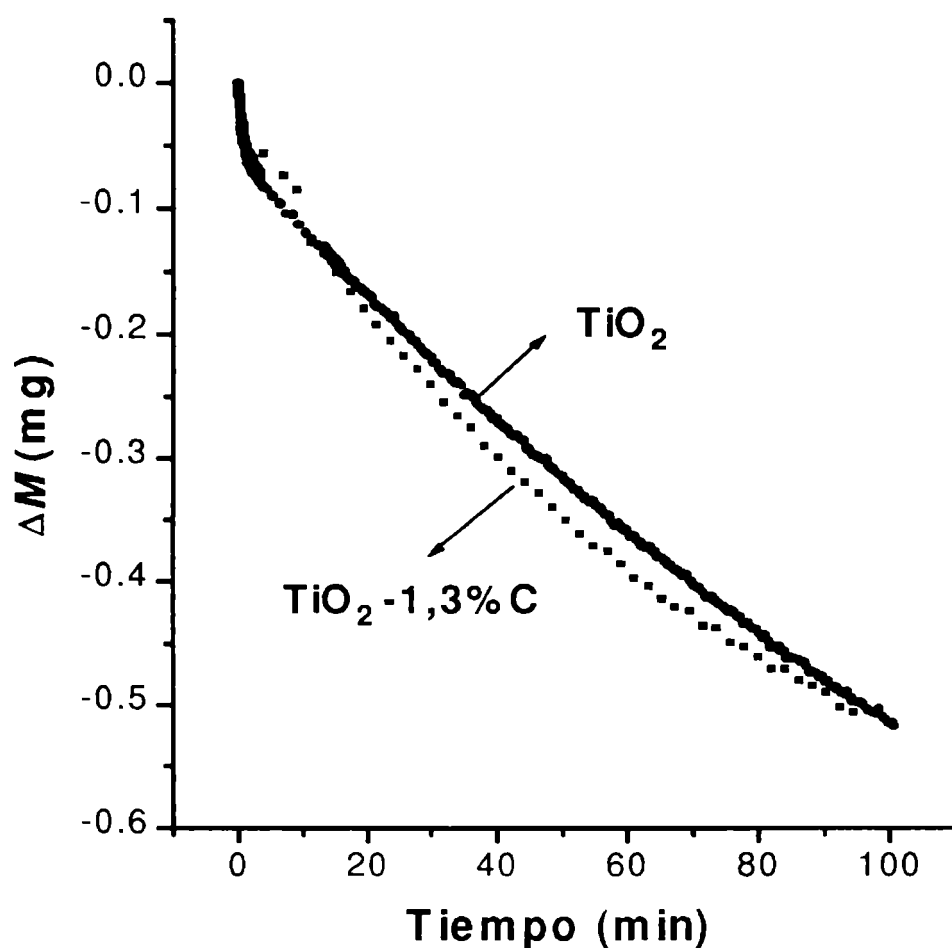
Si se deseara estudiar la reacción en un amplio rango de grados de reacción, deberíamos emplear un porcentaje de carbono elevado, de manera que las masas totales de muestra utilizadas deberán ser pequeñas para evitar una participación importante de la etapa inicial. Las masas correspondientes a los experimentos realizados con 30 y 70 %C fueron de aproximadamente 1 mg. En las figuras 4.17 y 4.18 observamos que, aún en esta condición límite para el tamaño mínimo de las muestras, no es posible eliminar la etapa inicial (en particular los primeros segundos de la figura 4.17 corresponden a la figura 4.13).

Para bajos %C el grado de reacción de la etapa inicial si bien es pequeño en términos absolutos, es importante en relación al grado de reacción máximo posible. Por ejemplo para 1,3 %C los grados de reacción  $\alpha_i$ , para las masas totales empleadas (20 mg), son del orden de 0,006-0,01, lo cual significa una participación importante de la etapa inicial, si comparamos con el  $\alpha_{\max} = 0,04$  (tabla 4.4). Aún en el caso de bajar el  $\alpha_i$  disminuyendo el tamaño de las muestras, el rango de estudio (dado por el  $\alpha_{\max}$ ) es muy reducido. A pesar de ello se realizó una medición termogravimétrica a 950 °C para una muestra de 1,3 % C y una masa total de 2 mg. El resultado se muestra en la figura 4.20 en la que se ha incluido para efectuar comparaciones el experimento de 950 °C de la figura 4.14 y una reproducción del mismo (también se ha destacado con una línea horizontal el valor correspondiente al  $\alpha_{\max}$ ).

De la figura 4.20 podemos extraer varias conclusiones. Primero: los experimentos de ~20 mg ponen de manifiesto nuevamente la incertidumbre en la interferencia de la etapa inicial en cuanto al valor de  $\alpha_i$ , no obstante la velocidad una vez alcanzada la etapa final es similar en ambos casos. Segundo: la medición efectuada para una masa mucho menor (~ 2 mg) muestra un sensible aumento de la velocidad con la disminución del tamaño de la muestra, lo cual se interpreta como una reducción de los efectos difusionales internos; de modo que *para una masa de 20 mg hay una contribución difusional a la etapa controlante*. Tercero: una vez superado el límite dado por el  $\alpha_{\max}$ , no parecería haber, para los tres experimentos, ningún cambio, a pesar de que para  $\alpha > \alpha_{\max}$ , el carbono se ha agotado. Esto último podría significar que no hay diferencias en la velocidad de la reacción, al pasar de carbocloración a cloración directa, es decir en ausencia de carbono. Para intentar una verificación de esta posibilidad se efectuó un experimento de cloración directa de 2 mg de  $\text{TiO}_2$  el cual se presenta en la figura 4.21 conjuntamente con el experimento de 2 mg de la figura 4.20. En la figura, en la que se ha graficado, a los efectos de la comparación, el cambio de masa en mg en función del tiempo, se observa que ambos comportamientos (cloración directa y carbocloración) son similares. Por lo tanto podemos establecer que, al menos para una masa total de 2 mg la carbocloración de muestras con bajos contenidos de carbono posee un marcado efecto de la cloración directa. La comparación de la cloración directa de la figura 4.20 con las carbocloraciones a la misma



**Figura 4.20:** efecto de la masa sobre la carbocloración para bajo %C.  
 La curva superior correspondiente a 20 mg es un duplicado del experimento correspondiente a la curva inferior (experimento de 950 °C en la figura 4.14)



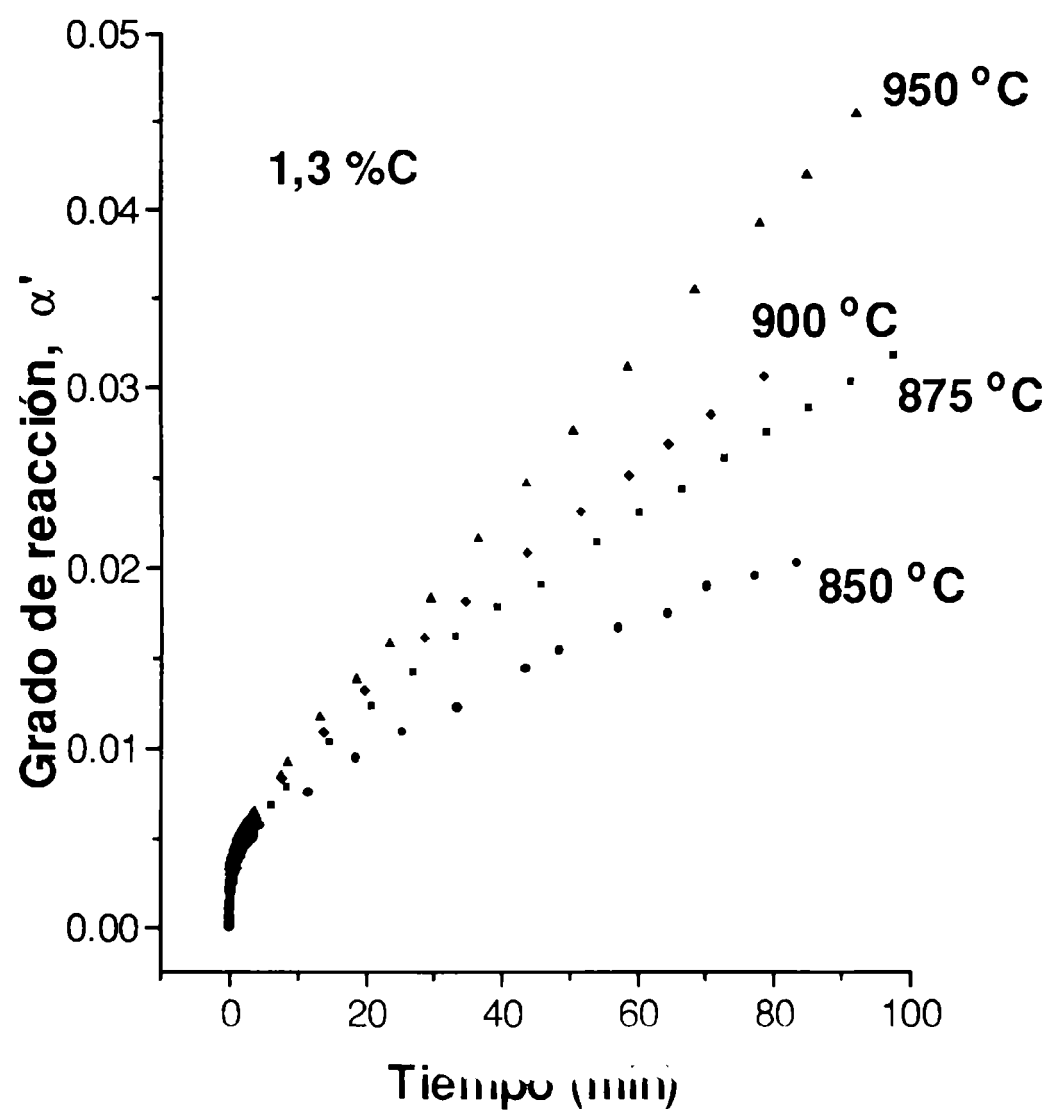
**Figura 4.21:** comparación de la reactividad a 950 °C del  $\text{TiO}_2$  y una mezcla conteniendo 1,3 %C. En ambos casos la masa fue de ~ 2mg. (La curva inferior corresponde al experimento de 2 mg de la figura 4.20)

temperatura y altos %C (Figuras 4.17 y 4.18) indican que en estos últimos casos, para los que la velocidad es mucho mayor, el efecto de la cloración directa es despreciable.

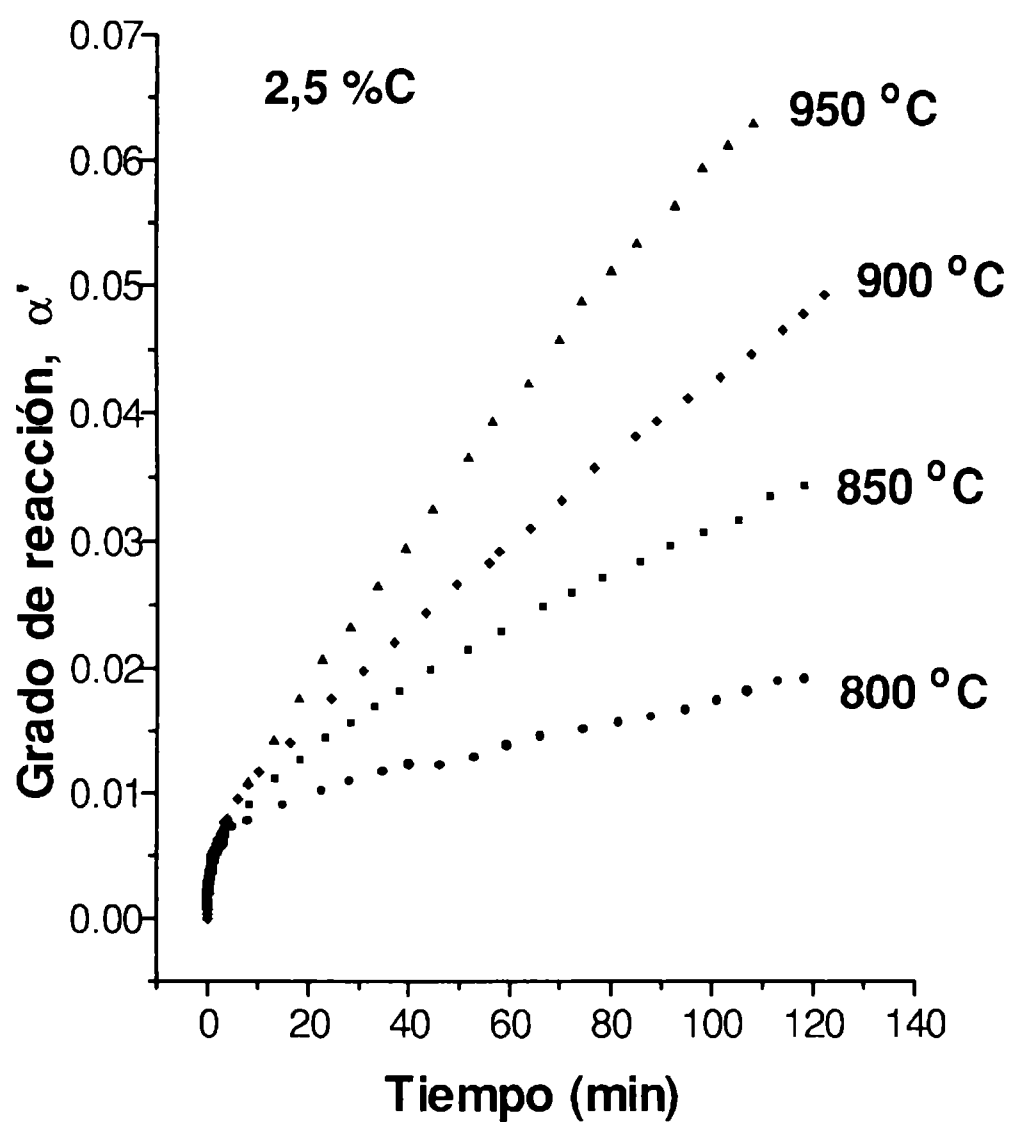
### Cálculo de la $E_a$ para la etapa final.

De acuerdo a lo expuesto y a fin de poder realizar una estimación, para cada %C, de los valores de las  $E_a$  asociadas a la etapa final de carbocloración adoptamos el siguiente procedimiento de corrección. Cada una de las curvas de las figuras 4.14 a 4.18 se regrafican (Figuras 4.22 a 4.26) descontando la porción de reacción que ha transcurrido a través de la etapa inicial. En las figuras 4.22 a 4.26 el cero del grado de reacción, denotado como  $\alpha'$ , no es real sino que representa el comienzo de la etapa final.

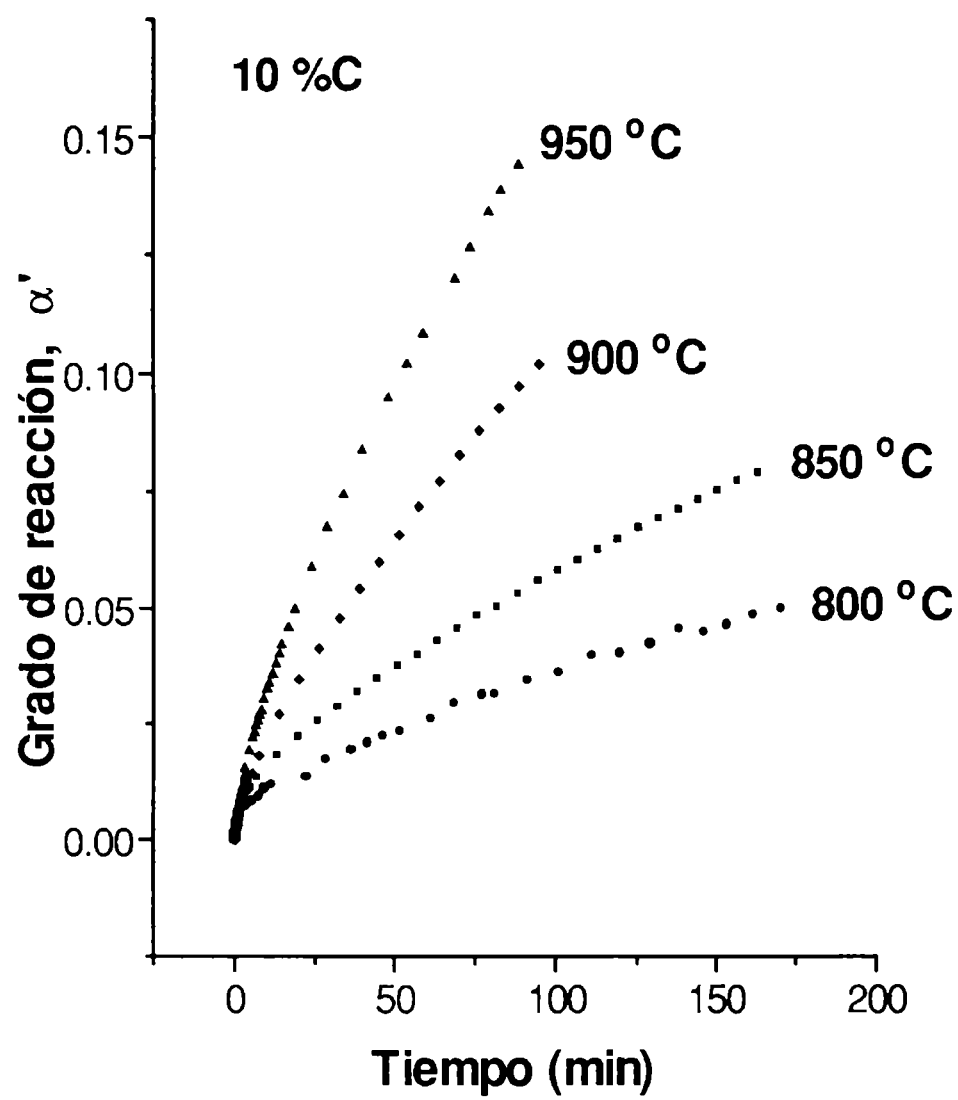




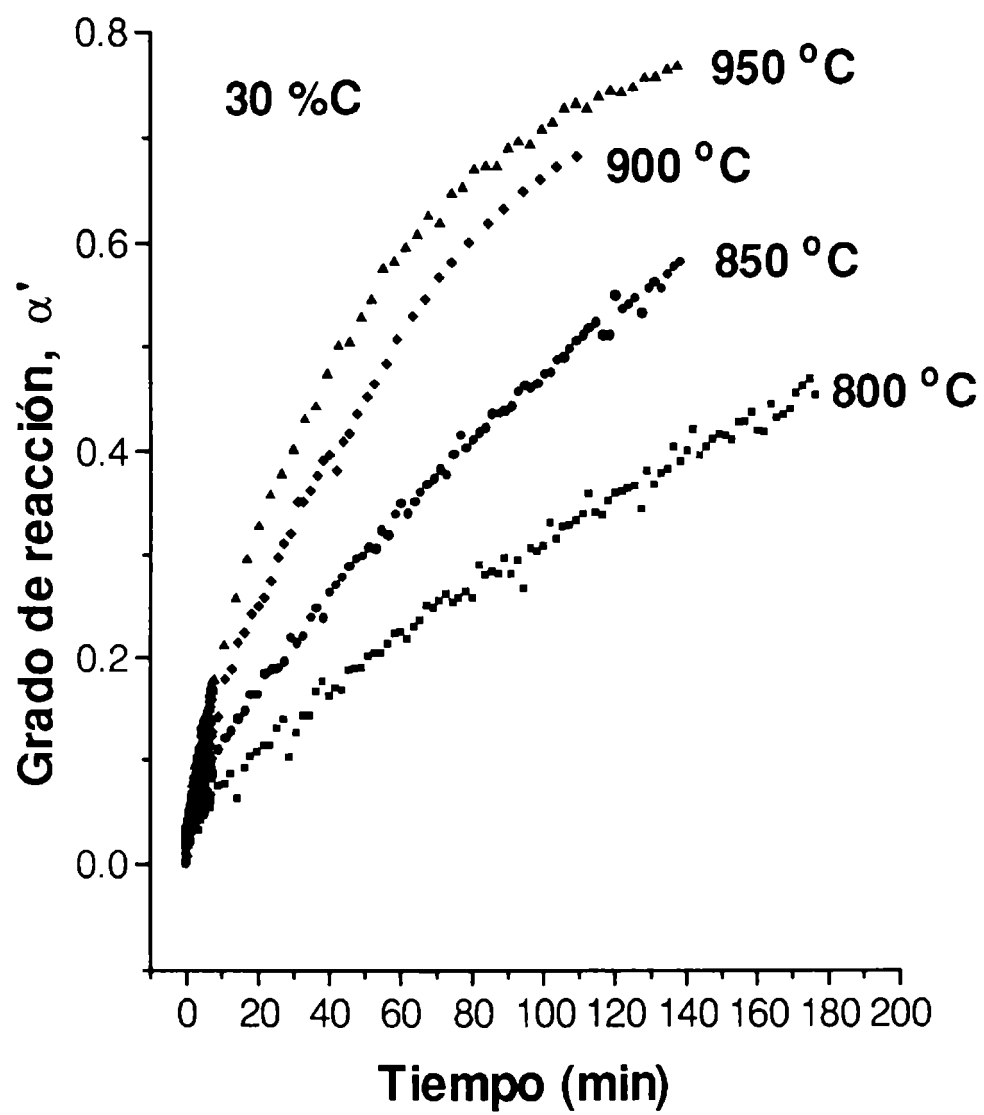
**Figura 4.22:** curvas de la figura 4.14 corregidas por etapa inicial para el cálculo de la energía de activación de la etapa final.



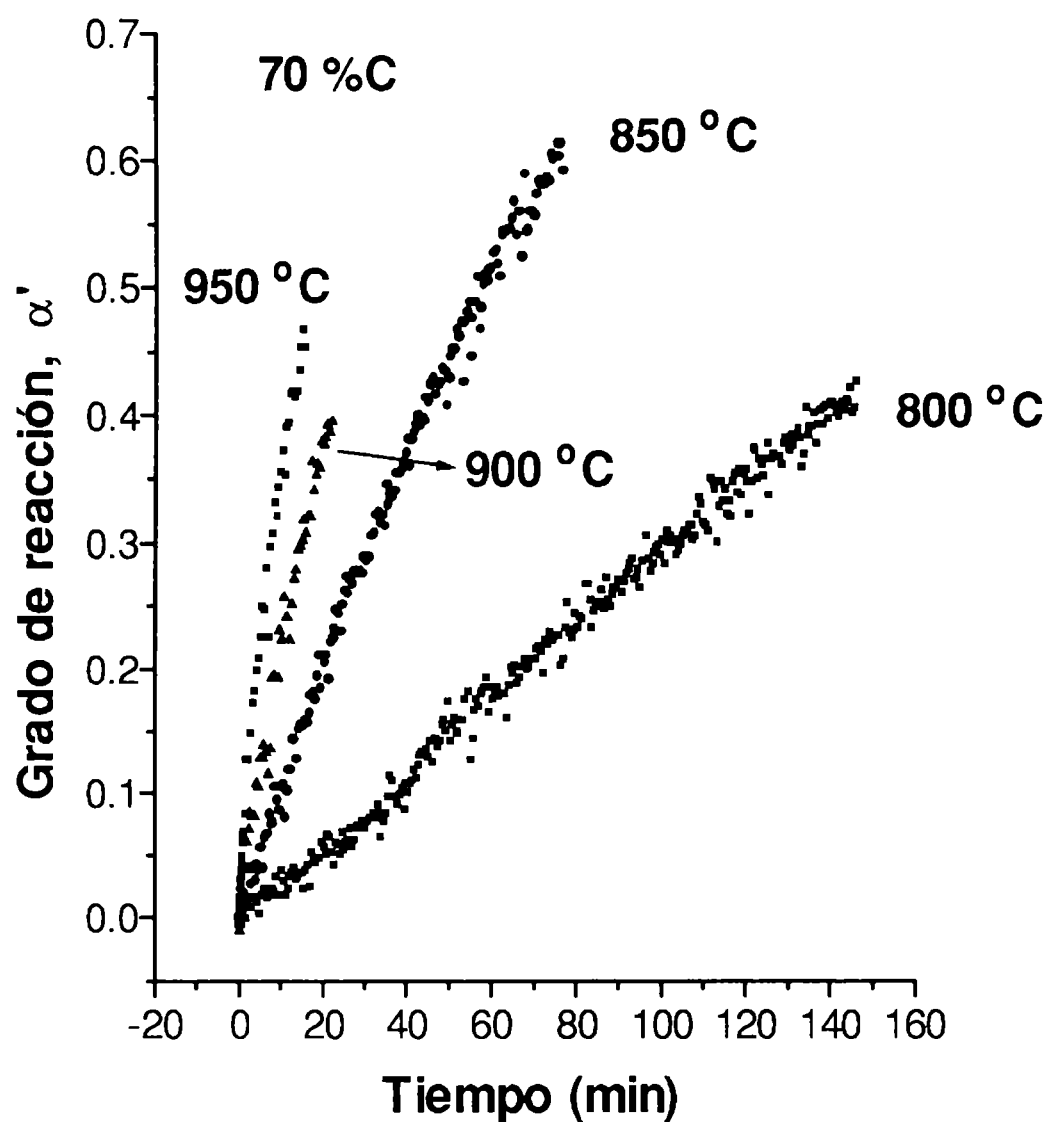
**Figura 4.23:** curvas de la figura 4.15 corregidas por etapa inicial para el cálculo de la energía de activación de la etapa final.



**Figura 4.24:** curvas de la figura 4.16 corregidas por etapa inicial para el cálculo de la energía de activación de la etapa final.



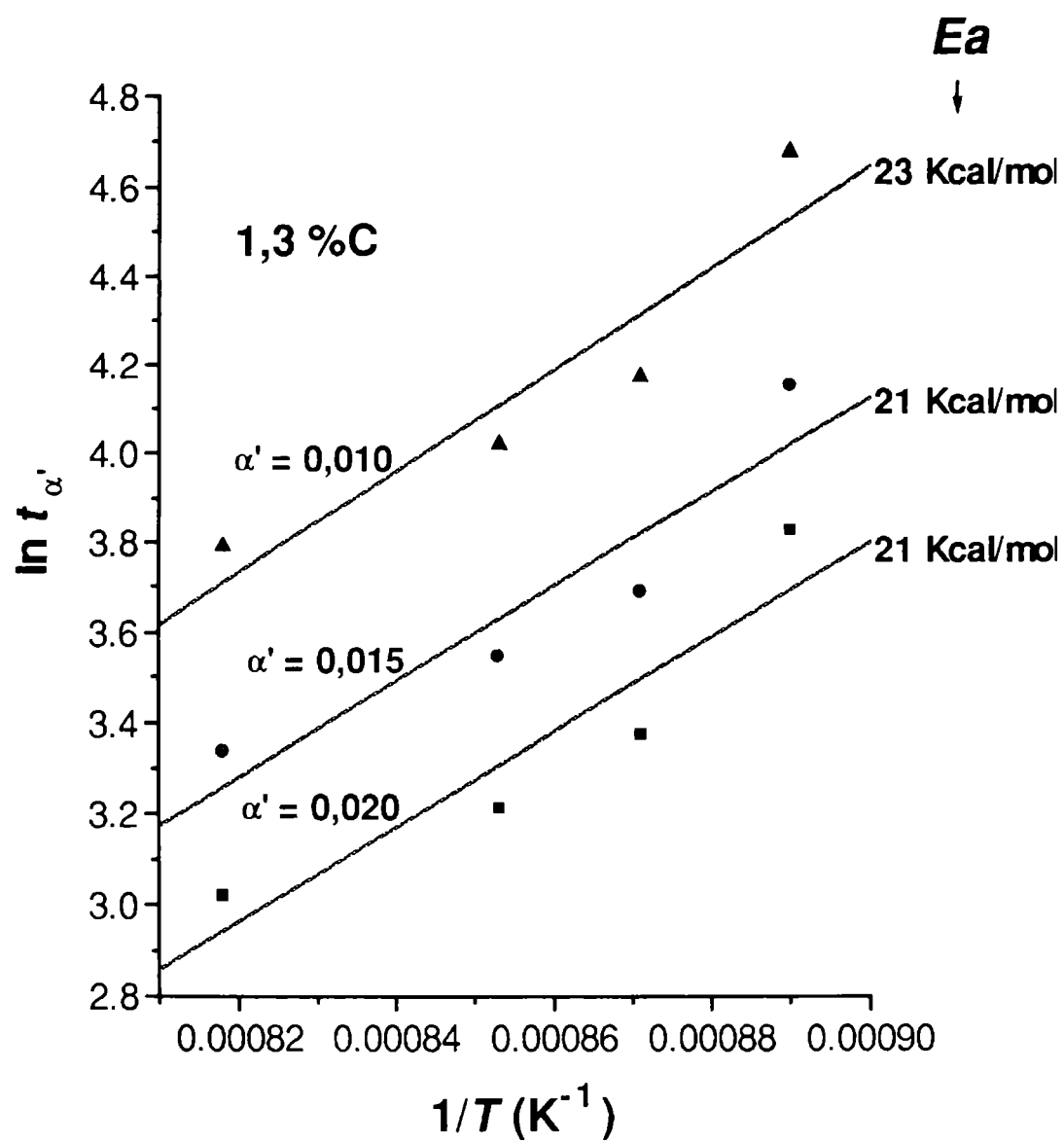
**Figura 4.25:** curvas de la figura 4.17 corregidas por etapa inicial para el cálculo de la energía de activación de la etapa final.



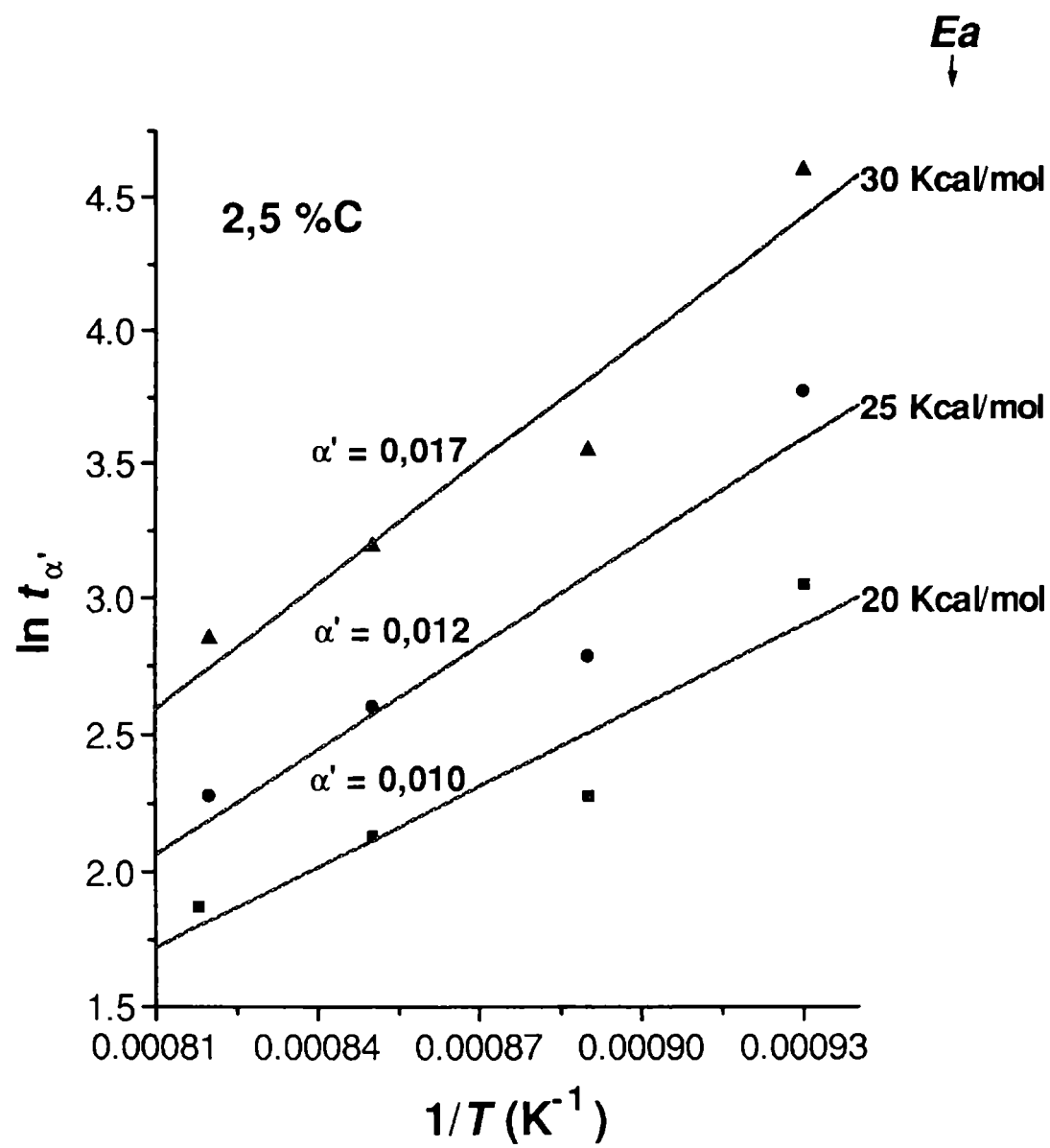
**Figura 4.26:** curvas de la figura 4.18 corregidas por etapa inicial para el cálculo de la energía de activación de la etapa final.

A partir de las curvas presentadas en las figuras 4.22 a 4.26, mediante el procedimiento indicado, se calcularon las  $E_a$ . Las figuras 4.27 a 4.31 muestran los correspondientes gráficos de  $\ln t_\alpha$  vs  $1/T$ , conjuntamente con los valores de  $E_a$  calculados. Salvo para 10 % y 30 %C (figuras 4.29 y 4.30), la correlación es muy baja, de modo que los valores derivados de  $E_a$  son orientativos. A pesar de ésto se pueden realizar algunas interpretaciones.

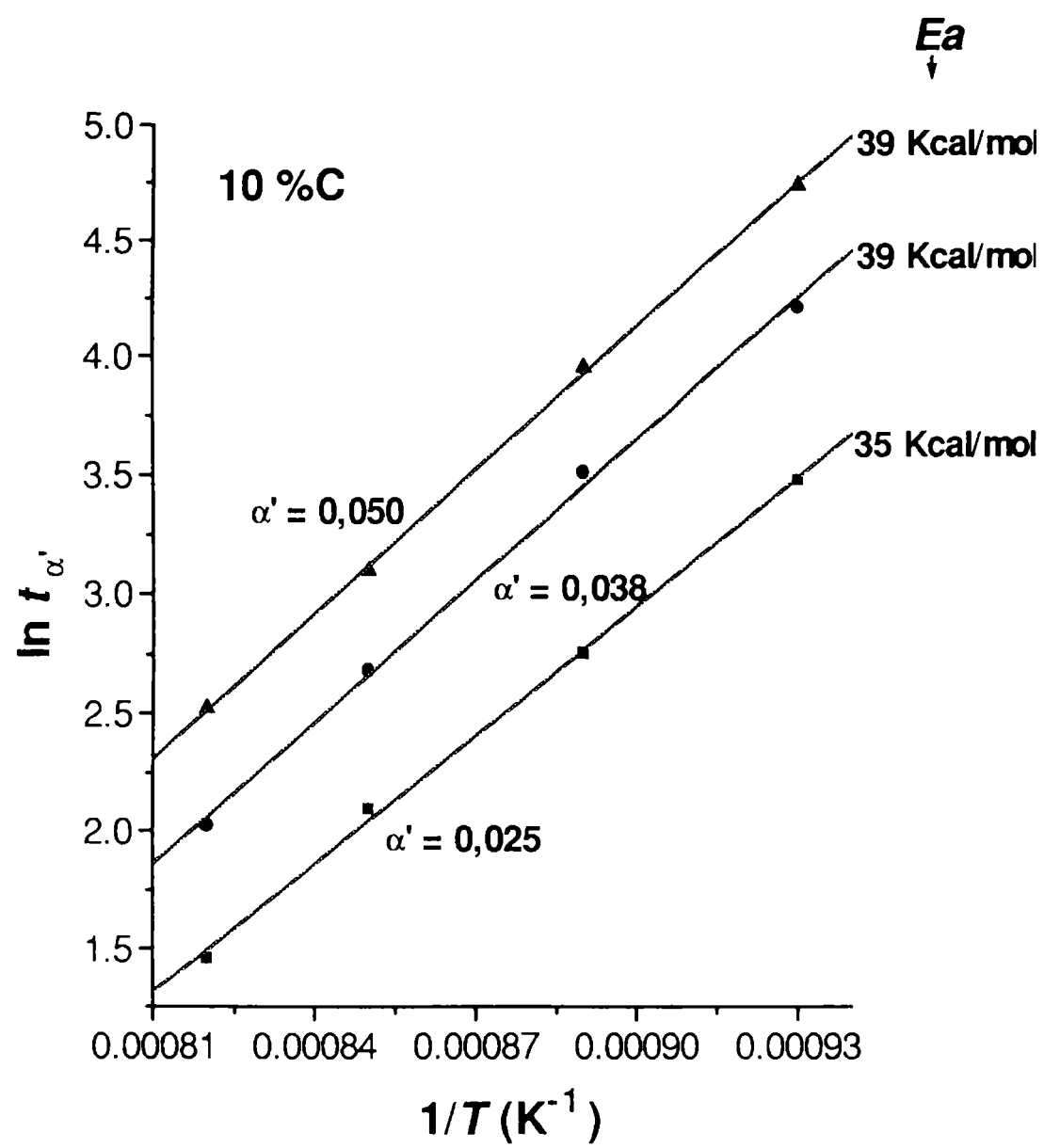
La magnitud de los valores de las energías de activación son mayores que los valores correspondientes a la etapa inicial, lo que sugiere *una mayor contribución de los procesos de naturaleza química*. No obstante para %C bajos (1,3 y 2,5) para los que las  $E_a$  son similares, de las figuras 4.22 y 4.23 podemos ver que las velocidades son parecidas. Esto significa que en



**Figura 4.27:** estimación de la energía de activación de la etapa final.

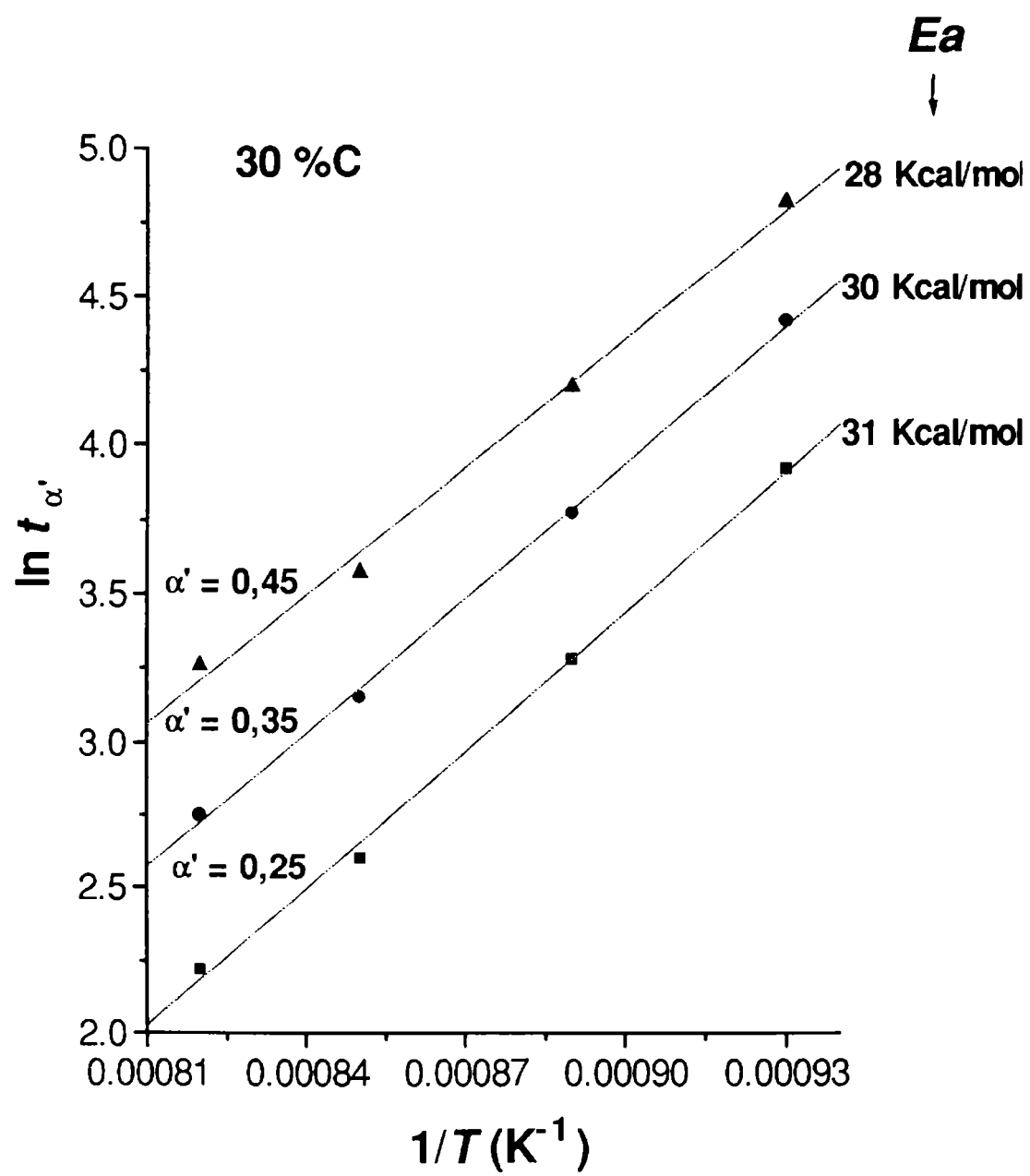


**Figura 4.28:** estimación de la energía de activación de la etapa final.

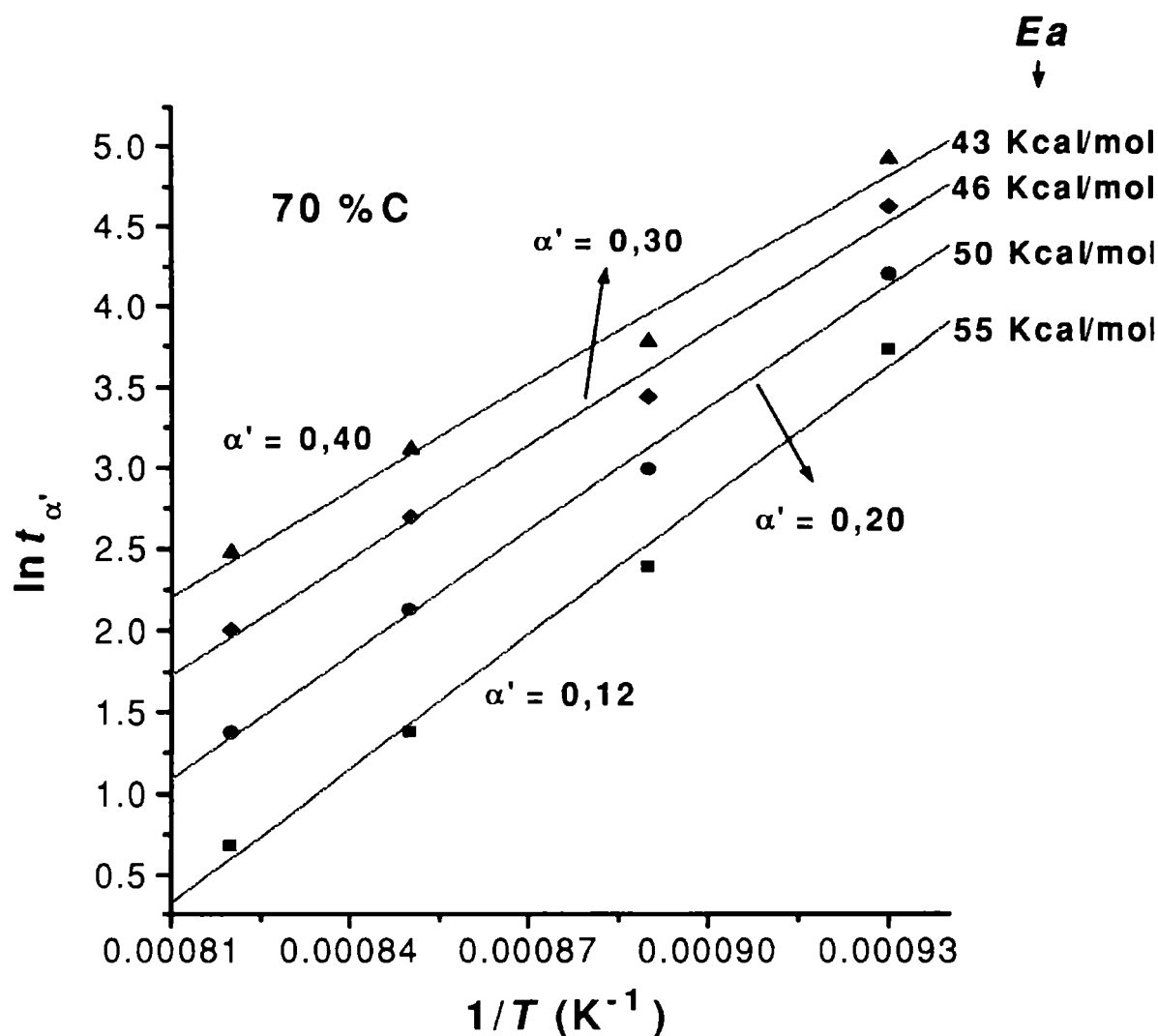


**Figura 4.29:** estimación de la energía de activación de la etapa final.





**Figura 4.30:** estimación de la energía de activación de la etapa final.



**Figura 4.31:** estimación de la energía de activación de la etapa final.

ambos casos actúa el mismo fenómeno controlante. Para masas pequeñas la cloración directa tendría un aporte importante, mientras que para masas mayores habría un efecto de la difusión interna. A medida que se aumenta el %C se ve una tendencia a aumentar la velocidad de reacción (a  $T$  cte.) lo cual indicaría una mayor participación de los mecanismos asociados a la carbocloración, aunque, no necesariamente esto involucra la no participación de los efectos difusionales internos. Como veremos, no podemos asegurar que la etapa final pueda hallarse, para alguna de las condiciones experimentales aplicadas, bajo control químico.

Las condiciones experimentales que favorecen la participación relativa de etapa final respecto de la inicial, son a su vez, aquellas que contribuyen a aumentar el aporte relativo de las etapas de naturaleza química al proceso controlante de la reacción:

- (a) Una disminución de la temperatura implica un aumento de la resistencia química.

(b) Un descenso del porcentaje de carbono provoca un aumento del coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$  en la muestra sólida, redundando en una disminución de la resistencia interna a la transferencia de masa.

(c) La disminución del tamaño de las muestras también tiende a disminuir la resistencia interna.

Para el 70 %C la reacción presenta un valor más elevado de  $E_a$  que el valor promedio mostrado para el resto de los %C. Ésto está en contradicción con la apreciación (b) y no ha podido interpretarse.

### **Dificultades para el estudio de la etapa final**

La aplicación de las condiciones experimentales que, por un lado anularían la interferencia de la etapa inicial y por otro favorecerían un control químico en la etapa final presenta las siguientes dificultades. Para %C pequeños (1,3 y 2,5) y masas totales de muestra altas (20 mg) la contribución de los efectos difusionales internos es importante. El posible efecto de la cloración directa para masas pequeñas (2 mg) en el caso de muestras de bajo contenido de carbono nos obliga a emplear %C altos. Para %C altos, incluso minimizando el tamaño de las muestras, no es posible eliminar la presencia de la etapa inicial.

Finalmente, el aumento no esperado de la  $E_a$  con el aumento de %C, constituye un efecto que manifiesta el carácter aparente de esta cantidad. Por lo tanto, no hemos podido lograr las condiciones adecuadas de control químico para la determinación de parámetros cinéticos intrínsecos.

De manera similar a lo manifestado para la etapa inicial (§4.2.2.4), un estudio del efecto de la presión parcial de cloro no permitirá establecer la forma de la función  $F(P)$ , debido a no poder realizar experimentos bajo un estricto control químico. Por lo tanto la información cinética intrínseca, contenida en  $F(P)$ , es inaccesible.

En este punto se decidió finalizar la caracterización termogravimétrica de la etapa final<sup>[Nota 6]</sup> y completar el estudio de la carbocloración correspondiente a este capítulo con la observación de los cambios morfológicos de los sólidos durante la reacción.

#### 4.2.4 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de $\text{TiO}_2$ .

En el capítulo 1 (§ 1.2.3) se mostraron las microfotografías electrónicas de barrido (SEM) que caracterizaban el cambio de aspecto de los sólidos durante la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ . En este caso se pudo asociar dos características fundamentales (aunque no necesariamente únicas) a la etapa rápida y a la etapa lenta; las cuales fueron de gran utilidad para la proposición de los respectivos mecanismos de reacción<sup>[1, 11]</sup>. Durante la etapa rápida se observó la corrosión localizada sobre las partículas del óxido, muchas de las que aparecían con partículas de carbono incrustadas (Figura 1.5). A su vez, estas partículas de carbono no mostraron señales de corrosión. Por el contrario, durante la etapa lenta, son las partículas de carbono las que exhibieron una corrosión localizada en forma de agujeros y zurcos (Figuras 1.6 y 1.7). Estas observaciones serán tenidas en cuenta para comparar con lo observado en el presente trabajo.

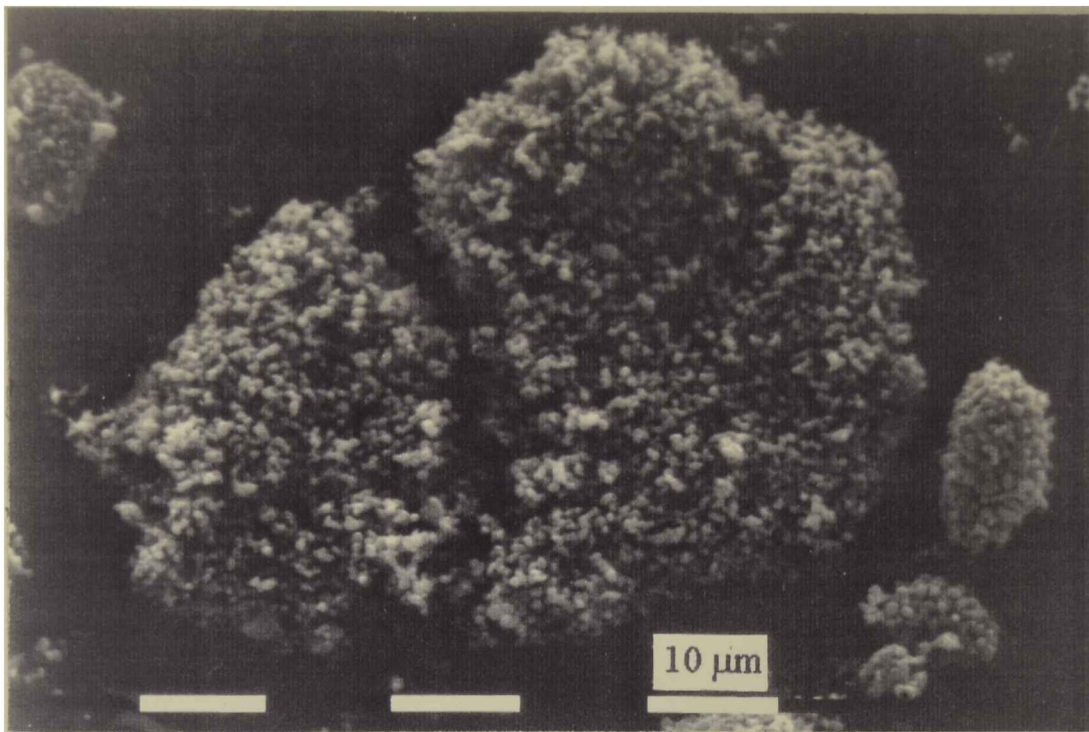
A continuación se describirán, a través de micrografías SEM, la evolución de las partículas de  $\text{TiO}_2$  y carbono durante la carbocloración.

Primero centraremos la atención en las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Recordemos que el  $\text{TiO}_2$  estaba compuesto por un conjunto de partículas semiesféricas con una amplia distribución de tamaños hasta unos 150  $\mu\text{m}$  (el tamaño promedio es 40-60  $\mu\text{m}$ ) y cuya microestructura reflejaba la presencia de granitos de unos 0,2  $\mu\text{m}$  (capítulo 2).

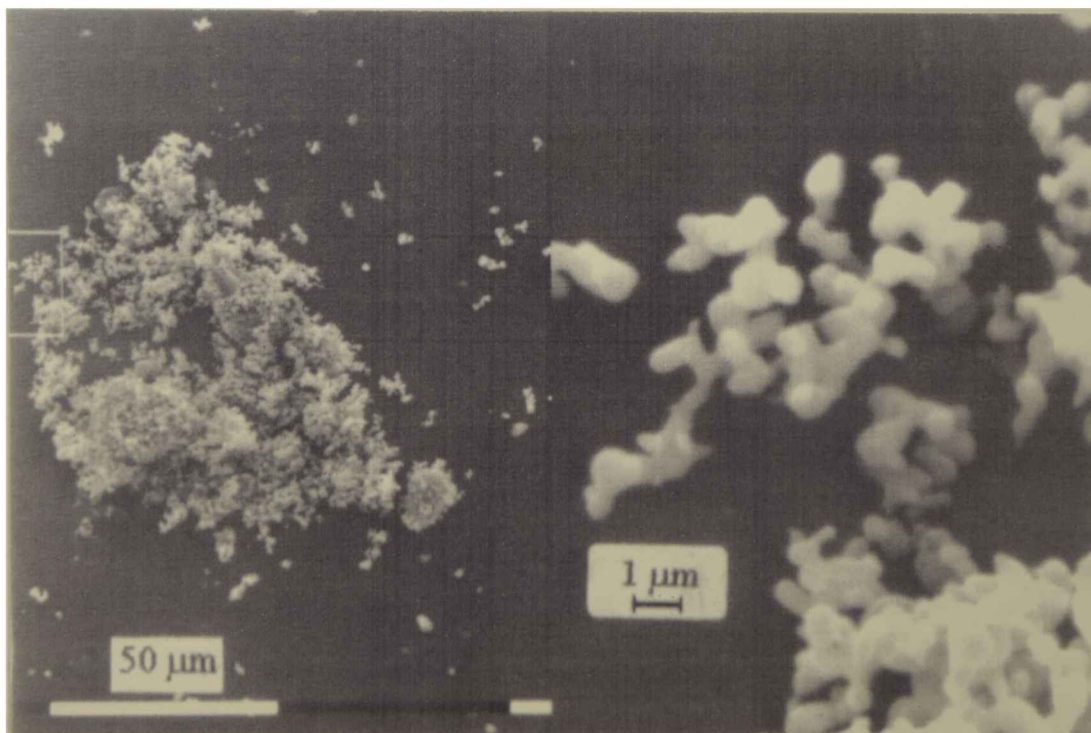
Las figuras 4.32 y 4.33 ejemplifican uno de los cambios sufridos por las partículas del óxido durante la reacción: la *disgregación*.

La foto de la figura 4.32 corresponde a un experimento realizado a 950 °C, con una muestra de 10 %C. La partícula grande ( ~ 50  $\mu\text{m}$ ) o las pequeñas alrededor de ésta resultan de un aglomerado de pequeñas partículas de tamaño promedio igual a 1-2  $\mu\text{m}$ . La partícula grande se ve partida en tres pedazos, lo cual se puede describir como un inicio de la disgregación. Esto no se observa para todas las partículas pero si para una gran parte de ellas lo cual indica que algunas partículas sufren una interacción que disminuye la adherencia de las partículas pequeñas. El tiempo del experimento fue de 5 min alcanzando un grado de reacción por etapa rápida  $\alpha_i = 0,12$  y el grado de reacción total  $\alpha = 0,13$ .

La foto de la figura 4.33 corresponde a un experimento efectuado también a 950 °C pero con una muestra de 30 %C. El sector derecho de esta foto es el detalle de lo recuadrado en la zona izquierda. La partícula ( ~ 60  $\mu\text{m}$ ) presenta un estado de disgregación mucho más avanzado que el mostrado en la foto anterior. En el detalle se observa la baja tendencia al sinterizado exhibido por las partículas individuales. En este caso el tiempo total de reacción



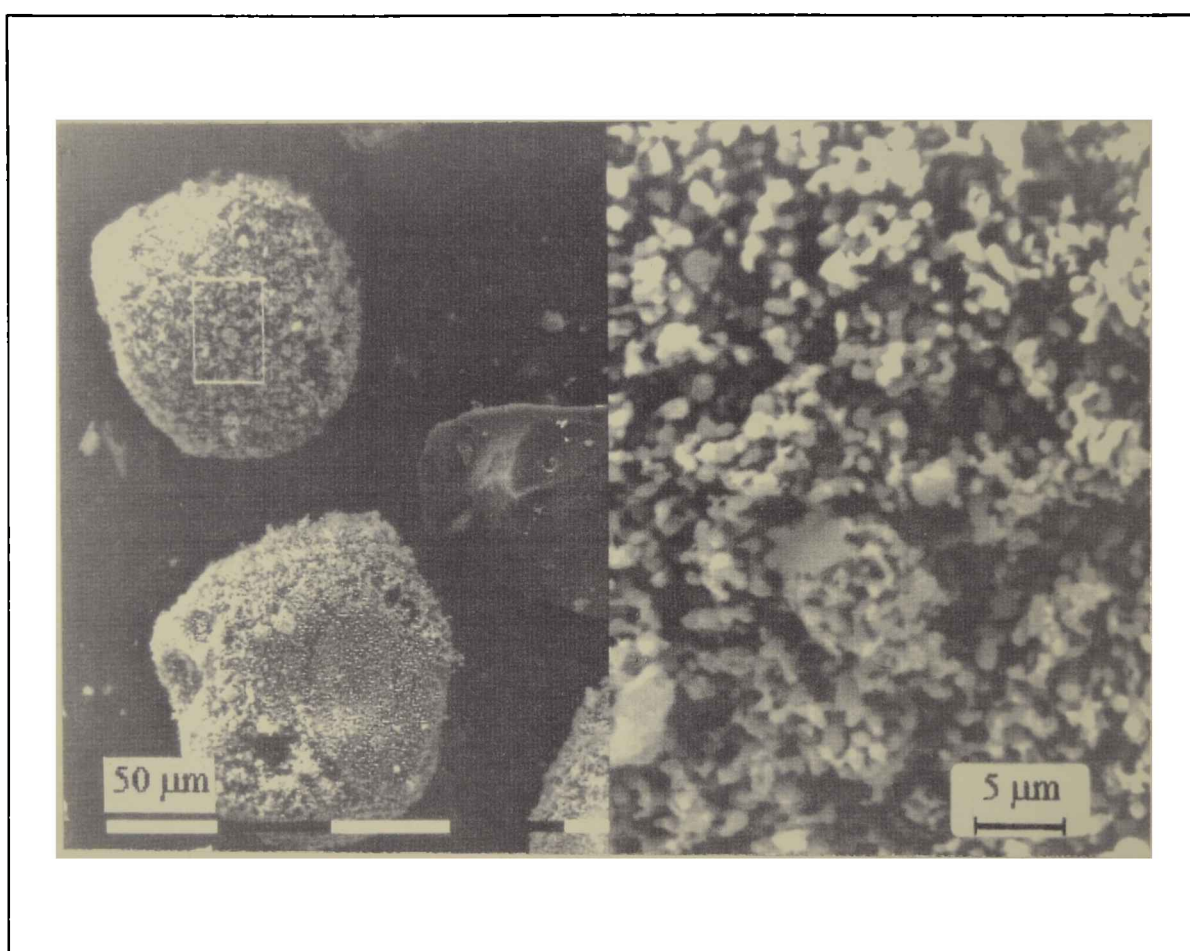
**Figura 4.32:** efecto de disgregación sobre  $\text{TiO}_2$ . El experimento corresponde a  $950^\circ\text{C}$  y la muestra contenía inicialmente un 10 %C.



**Figura 4.33:** efecto de disgregación sobre  $\text{TiO}_2$ . El experimento corresponde a  $950^\circ\text{C}$  y la muestra contenía inicialmente un 30 %C.

fue de 30 min., el grado de reacción de la etapa inicial fue de  $\alpha_i = 0,64$  y el grado de reacción total fue  $\alpha = 0,72$ , de manera que la actividad química fue mucho mayor.

La foto de la figura 4.34 corresponde también a la muestra anterior. Si bien las dos partículas de  $\text{TiO}_2$  mostradas ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) no están disgregadas, el detalle a la derecha muestra el crecimiento de granos ( $1-2 \mu\text{m}$ ) sin sinterizado, que da a la partícula ciertos aspecto de fragilidad. Es posible que alguna acción adicional de tipo mecánico pueda disgregarlas.



**Figura 4.34:** morfología de partículas de  $\text{TiO}_2$  luego de de una carbocloración a  $950^\circ\text{C}$  de una muestra de 30 %C.

En el capítulo 3, se destacó que el  $\text{Cl}_2$  favorece un crecimiento de los granos que componen a las partículas, a raíz de un transporte de masa en fase gaseosa. El fenómeno era de tal manera que los granos crecían de forma individual, sin provocar una densificación en la partícula, es decir no tienden a sinterizar. Sumado a esto, el hecho que en presencia de carbono la reactividad del sistema es mayor, el fenómeno de disgregación se puede interpretar como una combinación de dos efectos:



1) crecimiento de granos como pequeñas partículas individuales, debido al transporte en fase vapor, el ataque por borde de grano y consumo de material a raíz de la reacción química.

2) Disminución de la adherencia de esas pequeñas partículas.

La pérdida de adherencia puede deberse también a la acción del  $\text{Cl}_2$ . Existe al menos un estudio teórico<sup>[12]</sup> en el que se establece que la adsorción de gases sobre la superficies de los sólidos genera una disminución de la energía potencial de atracción de esas superficies.

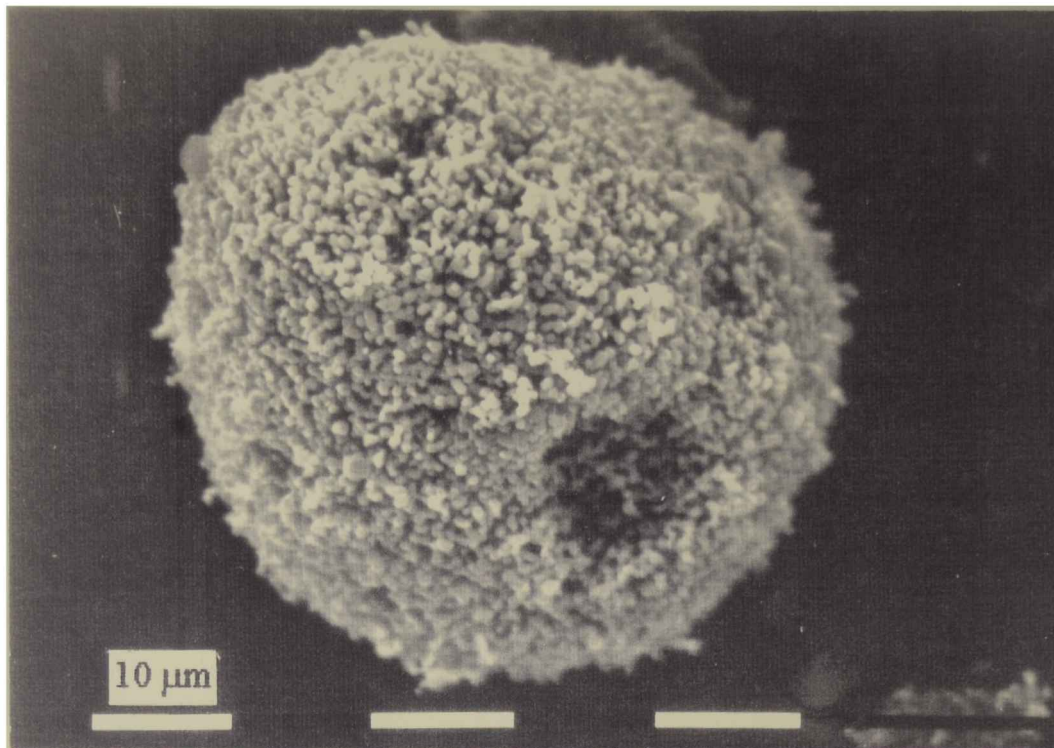
Otro efecto sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  es el de la aparición de *corrosión localizada* en la forma de huecos.

La foto de la figura 4.35 corresponde a un experimento a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 %C ( $\alpha = 0,13$ ) en el que la reacción procedió sólo a través de la etapa inicial. La partícula de  $\text{TiO}_2$ , compuesta por la aglomeración de pequeñas partículas ( $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ ) muestra claramente huecos, los cuales podrían haber sido provocados, tal como en el caso del  $\text{ZrO}_2$ , por la proximidad de partículas de carbono.

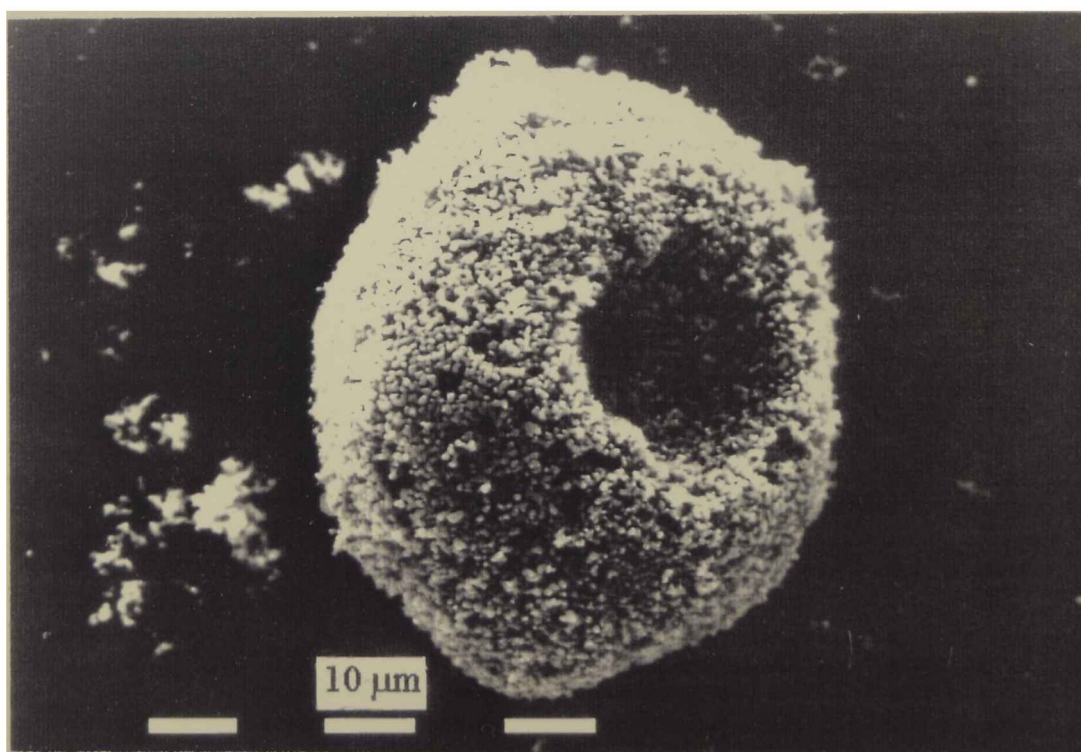
La foto de la figura 4.36, correspondiente a un experimento en las mismas condiciones que el anterior, muestra una partícula de  $\text{TiO}_2$  de unos  $50\text{ }\mu\text{m}$  con hueco de aproximadamente  $20\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro.

Las fotos de las figuras 4.37 y 4.38 muestran otro aspecto de la corrosión localizada sobre el  $\text{TiO}_2$ . Las condiciones experimentales fueron  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y 30 %C. Allí se observan partículas de carbono incrustadas en las del óxido, de manera totalmente análoga a lo observado para  $\text{ZrO}_2$ . También observamos que los granos de las partículas de  $\text{TiO}_2$  prácticamente no han crecido respecto del  $\text{TiO}_2$  de partida (Fig. 2.12) y que las partículas de carbono no muestran señales de corrosión.

Respecto al crecimiento de granos en el óxido, de las fotos exhibidas hasta el momento vemos que para  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , independientemente del tiempo de reacción o %C, los granos de óxido han crecido desde su tamaño inicial de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  hasta valores de  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ . Recordemos que estas mismas dimensiones se alcanzaban al exponer el  $\text{TiO}_2$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  a una atmósfera de  $\text{Ar-Cl}_2$  ( $p_{\text{Cl}_2} = 500\text{ torr.}$ ) durante una hora, con la diferencia que la forma de los granos fue más alargada (Fig. 3.14). Por otro lado, para temperaturas bajas ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) los granos no han crecido en relación a su dimensión original. La foto de la figura 4.39 muestra la superficie de una partícula de  $\text{TiO}_2$  correspondiente a un experimento realizado a  $775\text{ }^\circ\text{C}$ . Allí se observa que los granos han crecido hasta un valor promedio de  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ . Por lo tanto el crecimiento de granos de  $\text{TiO}_2$  es mayor a mayor temperatura.

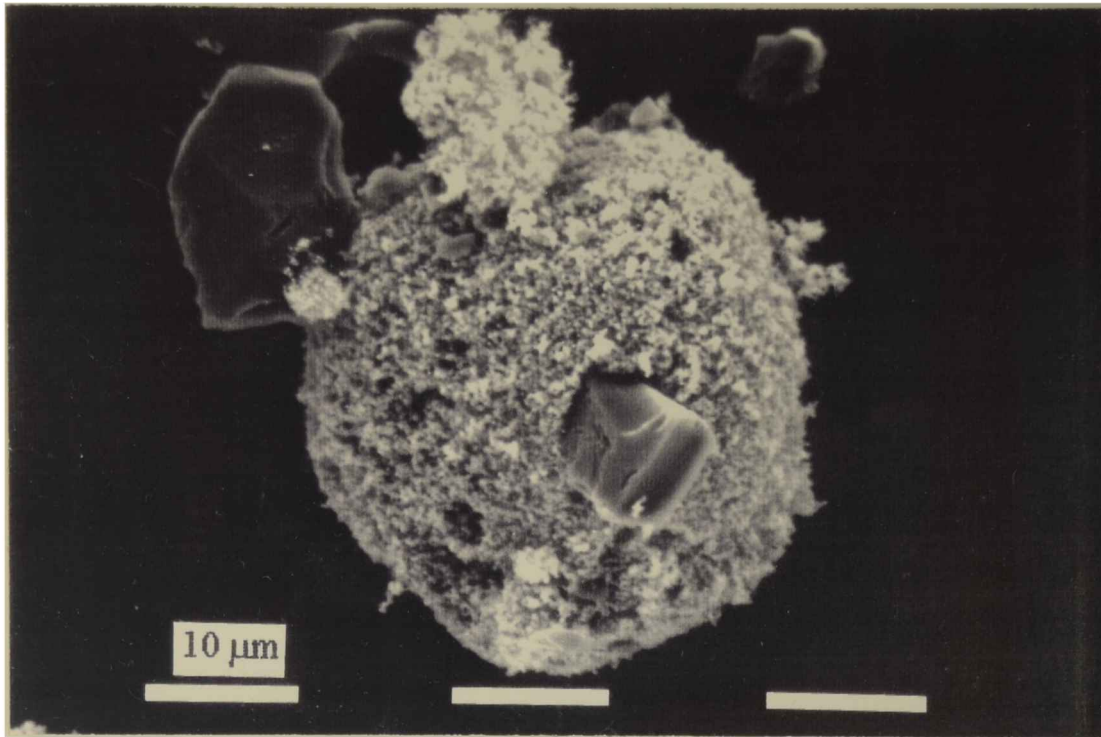


**Figura 4.35:** aspecto morfológico de una partícula de  $\text{TiO}_2$ . El experimento se realizó a  $950^\circ\text{C}$  con una muestra de 10 %C.

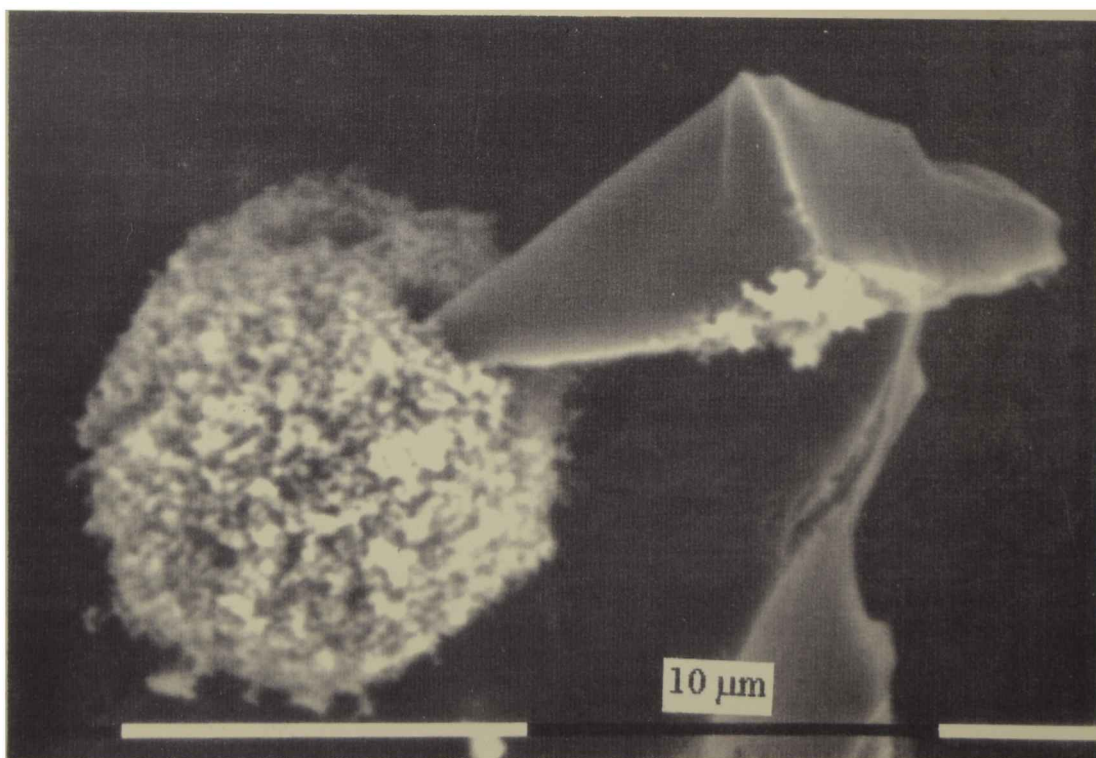


**Figura 4.36:** aspecto morfológico de una partícula de  $\text{TiO}_2$ . El experimento se realizó a  $950^\circ\text{C}$  con una muestra de 10 %C.

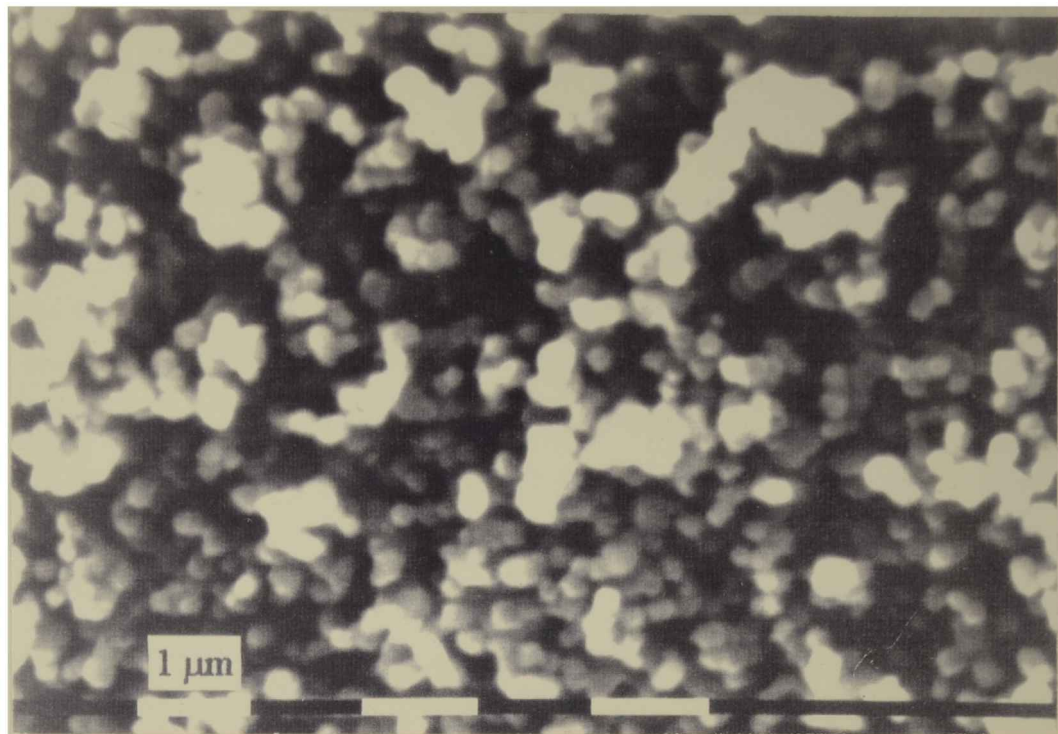




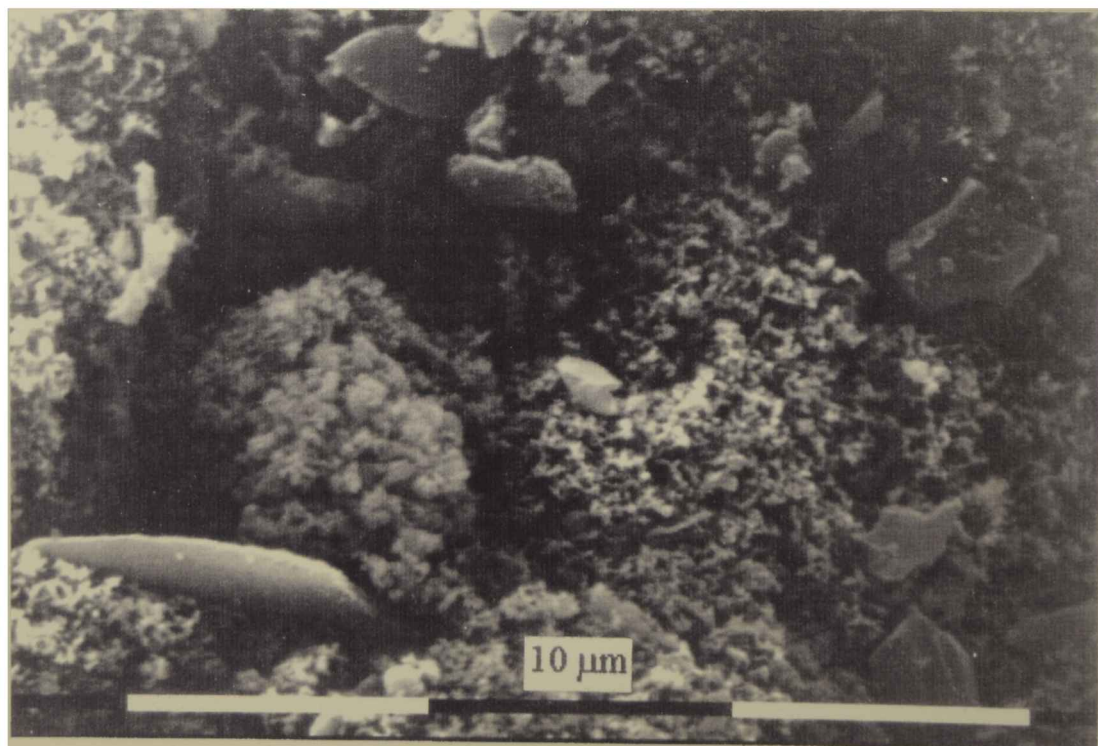
**Figura 4.37:** corrosión localizada sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  en la que una partícula de carbono se halla incrustada en la partícula del óxido ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 %C).



**Figura 4.38:** corrosión localizada sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  en la que una partícula de carbono se halla incrustada en la partícula del óxido ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 %C).



**Figura 4.39:** recimiento de granos de  $\text{TiO}_2$  a  $775^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.40:** corrosión localizada sobre una la superficie de una partícula de  $\text{TiO}_2$  en la que partículasde carbono se hallan incrustadas en la partícula del óxido ( $600^\circ\text{C}$ , 70 %C).

La posibilidad de observar la corrosión localizada sobre las partículas de óxido en forma de incrustaciones de partículas de carbono depende del efecto de disgregación. Las partículas de mayor tamaño parecería que tienen menor tendencia a disgregarse, por lo que en ellas es más probable, después del manipulado de la muestra en su preparación para ser observada en el SEM, encontrar partículas de carbono clavadas. Además, si la posibilidad de disgregación está asociada al mayor crecimiento de los granos, es más factible de encontrar partículas de carbono clavadas en las del óxido a bajas temperaturas, tal como se observa para 650 °C (Figuras 4.37 y 4.38). No obstante, la presencia de agujeros en las partículas de  $\text{TiO}_2$  pueden ser interpretados en base al mecanismo de interacción  $\text{Cl}_2$ -óxido en presencia de carbono sugerido para la etapa rápida de carbocloración de  $\text{ZO}_2$ . Es decir, el  $\text{Cl}_2$  se disocia sobre la superficie de las partículas de carbono generando un flujo de átomos de cloro que provocan un enérgico ataque, dada su alta reactividad, en partículas de  $\text{TiO}_2$  próximas a la partícula de carbono<sup>[1, 11]</sup>. En especial, aquellas partículas de carbono apoyadas sobre las de óxido que no sufren disgregación, podrán introducirse a medida que el consumo de óxido le abre paso.

En la foto de la figura 4.40 se observa lo comentado antes. En esa foto se muestra la superficie de una partícula de  $\text{TiO}_2$  (su tamaño fue de unos 150  $\mu\text{m}$ ) que corresponde a una carbocloración de baja temperatura (600 °C) y alto porcentaje de carbono (70 %C). Sobre la superficie del óxido se pueden ver partículas menores o iguales a 10  $\mu\text{m}$  distribuidas en zonas corroídas. En particular, en la parte inferior izquierda se observa una partícula de carbono clavada que no muestra señales de corrosión sobre su superficie, a pesar de que el grado de reacción por etapa inicial fue 0,32 y el grado de reacción total fue 0,40. A su vez, el óxido no muestra crecimiento de sus granos tal como fue destacado que ocurría para los experimentos de baja temperatura.

Pasemos ahora a describir los cambios morfológicos sufridos por el carbono durante la reacción de carbocloración de  $\text{TiO}_2$ .

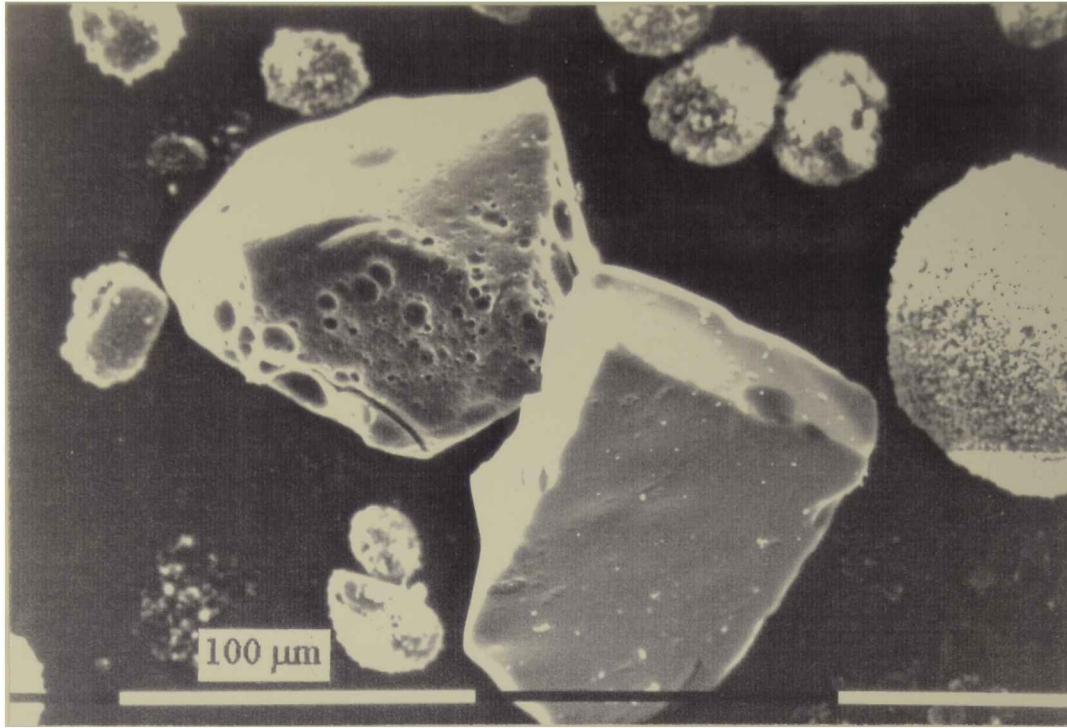
En general, en mayor o menor medida, e independientemente de si la reacción transcurrió por etapa inicial o final, el carbono muestra señales de corrosión superficial en forma de huecos. Para %C bajos (2,5 %) esta corrosión se acentúa y además se observan canales o zanjas que en algunos casos son profundos, tal como se observó para la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  en su etapa lenta. Por ejemplo, en la foto de la figura 4.41, correspondiente al experimento de la foto de la figura 4.35 (950 °C, 10 %C), se observan un grupo de partículas de  $\text{TiO}_2$  y dos partículas de carbono de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , una de las cuales (la superior) presenta corrosión superficial en forma de huecos. Por otro lado las fotos de la figuras 4.42 y 4.43 son representativas de experimentos realizados a 850 °C y

empleando muestras conteniendo 2,5 %C. Tal como anticipamos la corrosión superficial sobre el carbono es enérgica y aparecen los dos tipos que caracterizaron a la etapa lenta en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1, 11]</sup>: agujeros y zurcos. En la foto de la figura 4.42, se alcanzan a ver, señalados por la flecha, la presencia de zurcos poco profundos, mientras que los correspondientes a la partícula de la foto de la figura 4.43 parecen ser profundos.

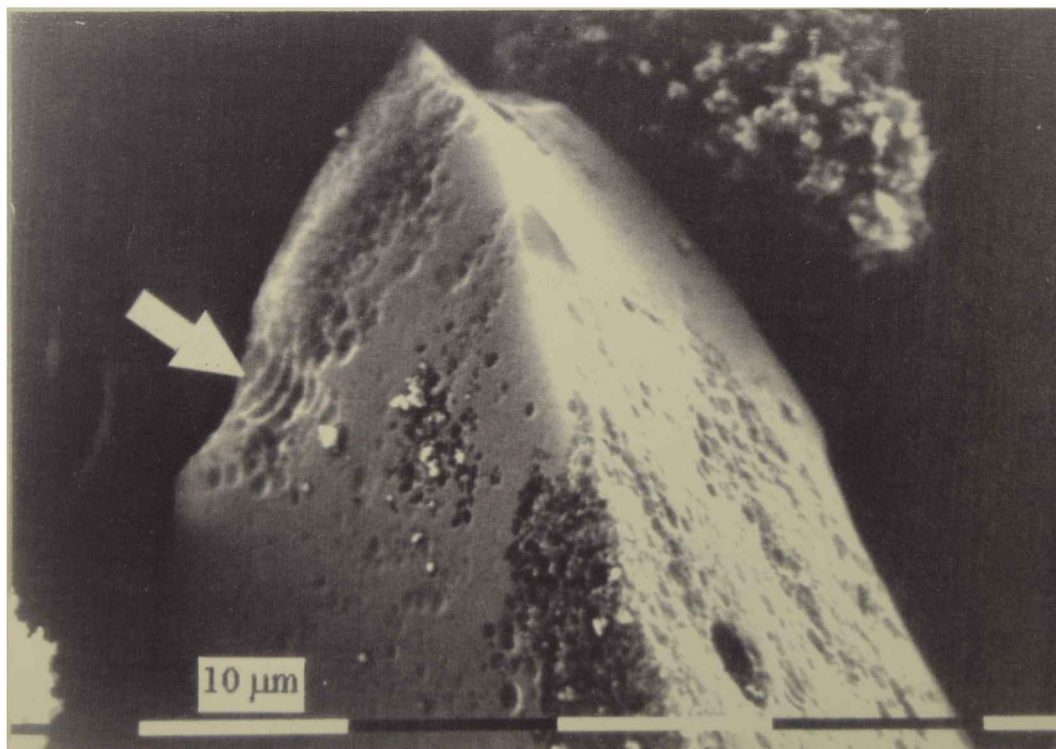
La aparición de los huecos superficiales sugiere, tal como fue propuesto en el caso del  $\text{ZrO}_2$ , que este tipo de corrosión se origina debido a la reacción entre la superficie de la partícula de carbono en contacto con pequeñas partículas de óxido. Más aún, el tamaño de estos huecos en la foto de la figura 4.43 (0,4 a 0,8  $\mu\text{m}$ ) son del orden del tamaño que deberían haber alcanzado los granitos de las partículas de  $\text{TiO}_2$  a 850 °C, de manera que la disgregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  puede ser una contribución importante para este fenómeno. La foto de la figura 4.44 (700 °C, 10%C) sugiere la forma en que la disgregación puede actuar en favor de la corrosión en forma de huecos sobre la superficie del carbono. En dicha foto, podemos observar una partícula de carbono de unos 200  $\mu\text{m}$  en cuya superficie se hallan partículas de  $\text{TiO}_2$  disgregadas. La foto de la figura 4.45 es un detalle de la foto anterior y en ella se observa, en la proximidad de la zona donde se hallan las pequeñas partículas de  $\text{TiO}_2$ , la corrosión superficial del carbono. Hacia los límites de la zona corroida (parte inferior de la foto) se observan huecos más aislados y cuyas dimensiones son equivalentes a las dimensiones de los granitos de  $\text{TiO}_2$  diseminados en la superficie del carbono.

Efectos similares sobre superficies de carbono fueron observados en otros sistemas. Por ejemplo la formación de canales o zurcos han sido observados en la reacción  $\text{O}_2$ -grafito<sup>[13]</sup>. La aparición de zurcos y huecos también fue encontrada en la reacción  $\text{O}_2$ -C en presencia de metales u óxidos metálicos<sup>[14, 15]</sup> o en presencia de  $\text{Cl}_2$ <sup>[16]</sup>. Esta analogía sugiere la participación de la reacción entre  $\text{O}_2$  y carbono durante la carbocloración. Esto es compatible con la participación de átomos de cloro como especie activa<sup>[11]</sup> tal como se propone en § 4.3.1.

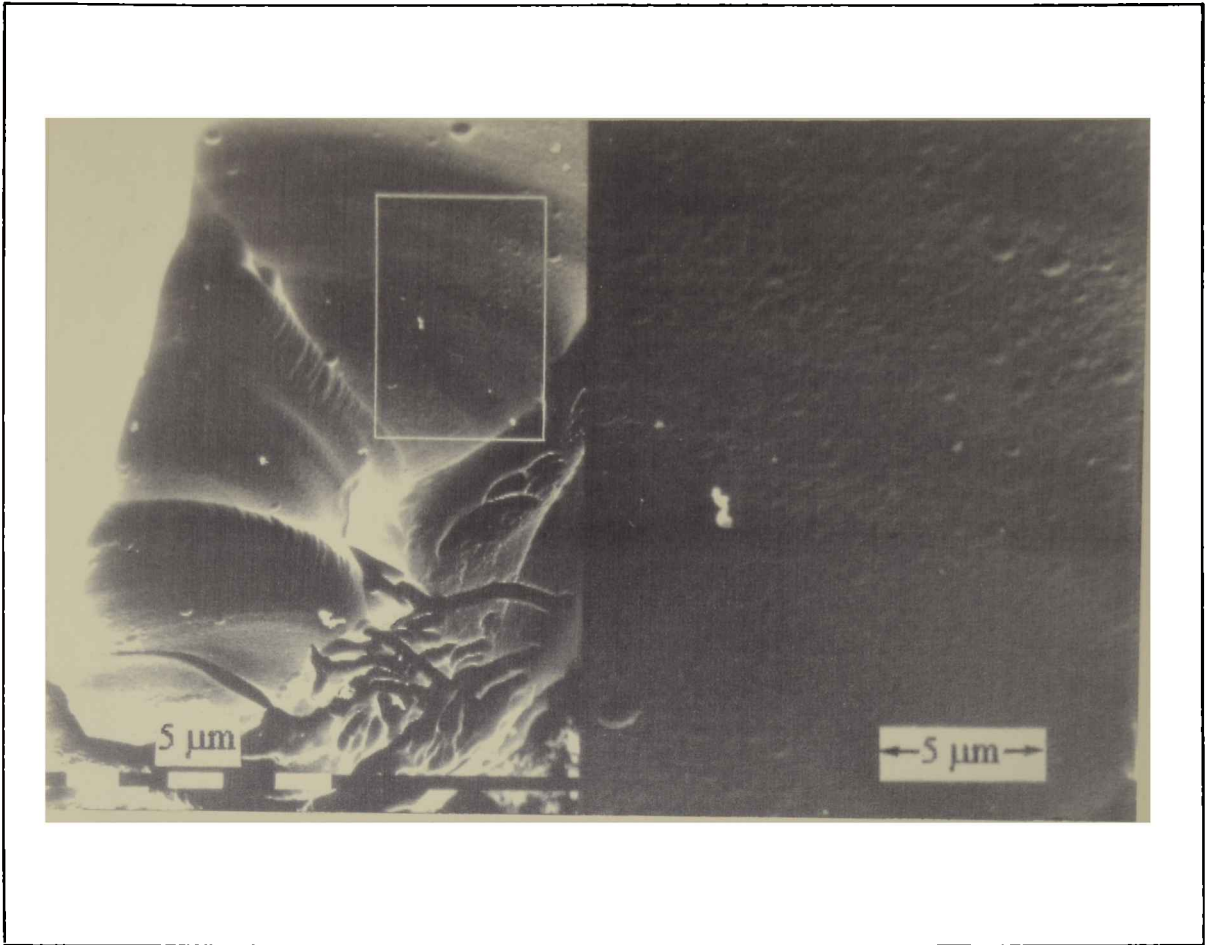




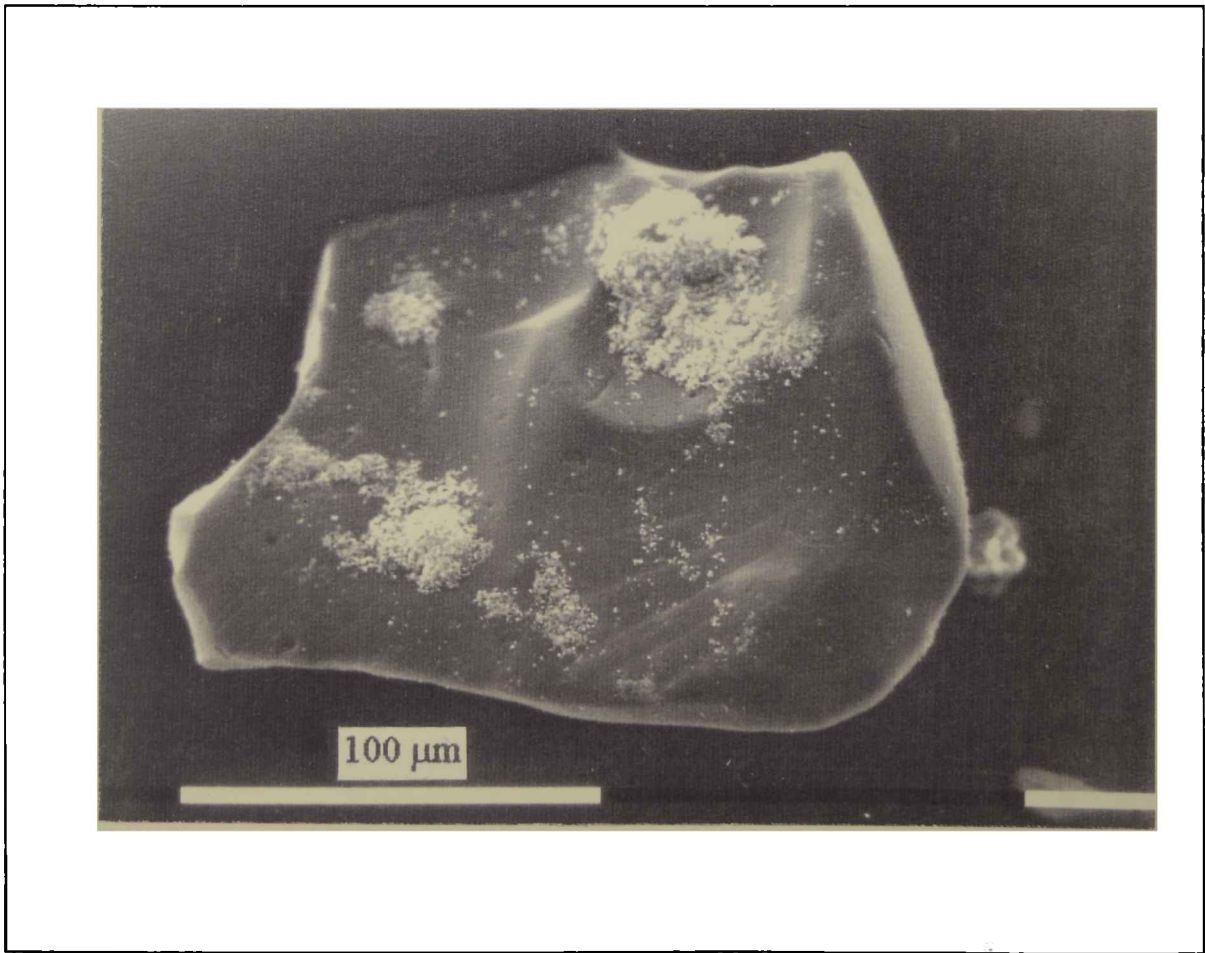
**Figura 4.41:** corrosión localizada sobre partículas de carbono. El experimento es el mismo que el de la figura 4.35 (950 °C, 10 %C).



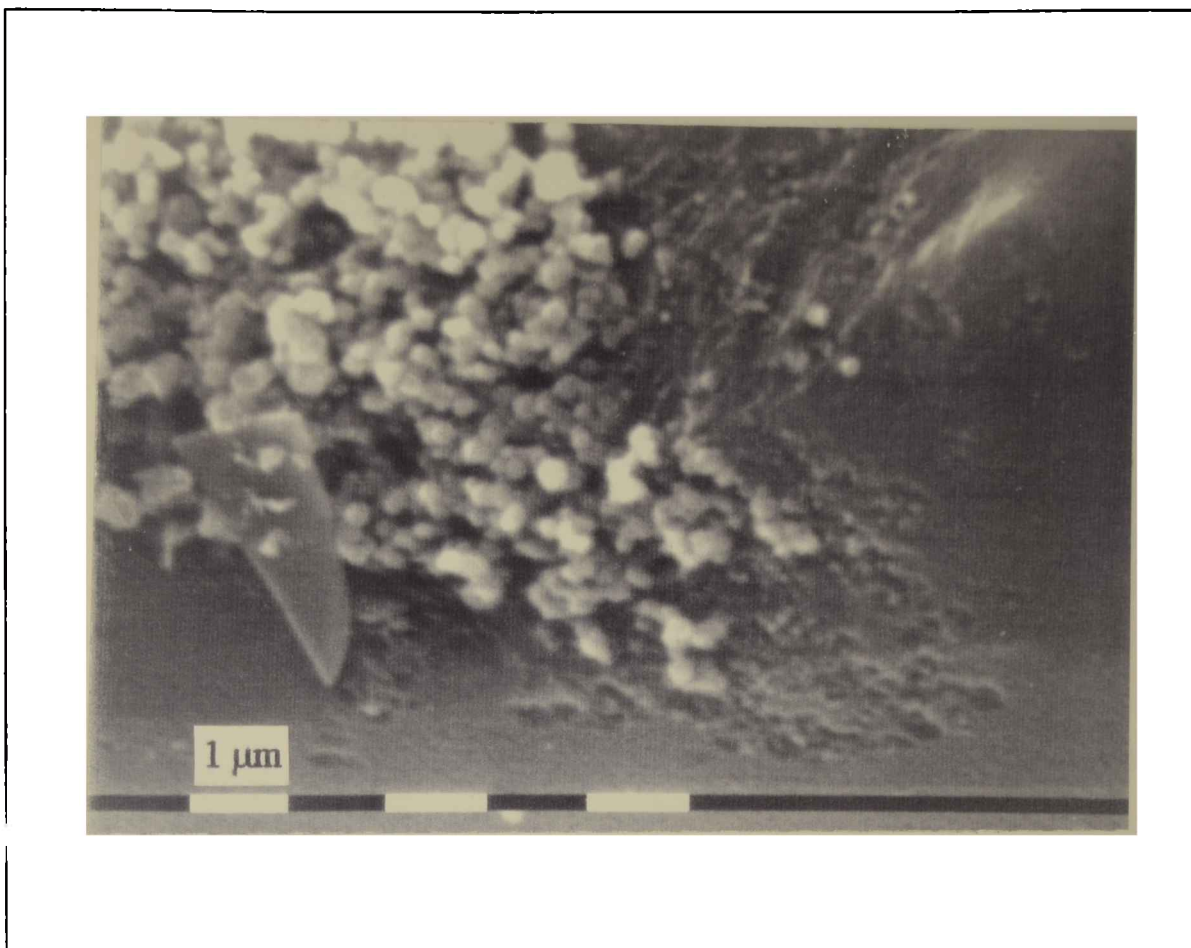
**Figura 4.42:** detalles de corrosión localizada en forma de huecos sobre la superficie de una partícula de carbono (850 °C, 2,5 %C).



**Figura 4.43:** detalles de corrosión localizada en forma de zurcos y huecos sobre la superficie de una partícula de carbono (850 °C, 2,5 %C)



**Figura 4.44:** partícula de  $\text{TiO}_2$  disgregada sobre la superficie de una partícula de carbono que sugiere el mecanismo para la corrosión localizada en el carbono (700 °C, 10 %C).



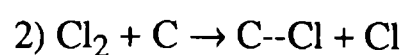
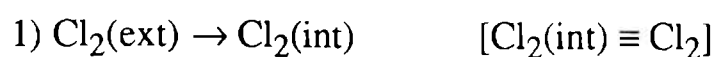
**Figura 4.45:** detalle de la foto de la figura 4.44.

### 4.3 Discusión final.

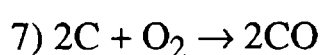
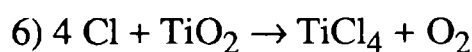
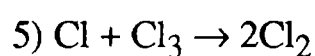
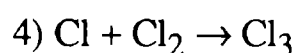
A pesar de que no ha sido posible extraer información de la cinética intrínseca de la carbocloración de  $\text{TiO}_2$ , es posible aún englobar las observaciones realizadas en el presente trabajo dentro de un marco lógico. Para ello vamos a proponer un mecanismo para la reacción, de características descriptivas. En base a este mecanismo es posible interpretar cualitativamente las características asociadas a cada etapa de reacción y la transición de una etapa a otra.

#### 4.3.1 Mecanismo propuesto.

Las etapas fundamentales consideradas son:







La etapa (1) representa la difusión del  $\text{Cl}_2$  hacia el interior del sólido y se considera inicialmente el proceso más lento. Las etapas (2) y (3) representan la formación de  $\text{Cl}$  y  $\text{HCl}$ , y son responsables del consumo inicial del  $\text{Cl}_2$  que ingresa en el sólido (en ambos casos, para simplificar, se ha omitido un estado intermedio de  $\text{Cl}_2$  adsorbido sobre el carbono). Las reacciones (4) y (5) constituyen las etapas de la recombinación de  $\text{Cl}$ <sup>[17]</sup>. Finalmente las etapas (6) y (7) representan a la reacción química de formación de los productos de la carbocloración. La etapa (3) es una de las posibles interacciones  $\text{Cl}_2\text{-C}$  para formar  $\text{HCl}$  (ecuación (1.16) en § 1.2.2) y ha sido elegida por ser la más favorable desde el punto de vista termodinámico<sup>[1]</sup>.

### ***Descripción de la etapa inicial***

Durante el transcurso de esta etapa podemos imaginar dos períodos:

#### ***Primer período:***

En los primeros instantes el  $\text{Cl}_2$  que ingresa (etapa (1)) se consume a través de las etapas (2) y (3). Se alcanza luego un estado estacionario en el que la concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior de sólido se mantiene baja lo cual no permite que ocurra la recombinación de  $\text{Cl}$  (etapas (4) y (5)). Por lo tanto la concentración de  $\text{Cl}$  es suficiente como para producir una buena actividad química sobre el  $\text{TiO}_2$ . En definitiva, del mecanismo general participan las etapas (1), (2), (3), (6) y (7).

En condiciones de estado estacionario, la concentración media de  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido es constante, por lo tanto



$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{D_{ef}}{L} ([\text{Cl}_2]_{\text{ext}} - [\text{Cl}_2]) - k_2 \theta_2 [\text{Cl}_2] - k_3 \theta_3 [\text{Cl}_2] = 0 \quad (4.21)$$

donde  $\theta$  se refiere a superficie activa. En particular,  $\theta_3$  es proporcional a la concentración superficial de hidrógenos.

Luego si consideramos  $[\text{Cl}_2]_{\text{ext}} \gg [\text{Cl}_2]$ , se obtiene

$$[\text{Cl}_2] = \frac{D_{ef}}{(k_2' + k_3')L} [\text{Cl}_2]_{\text{ext}} \quad (4.22)$$

en la que se reemplazó  $k_2'$  por  $k_2 \theta_2$  y  $k_3'$  por  $k_3 \theta_3$ .

Supongamos, además, que la concentración de Cl crece y llega a un valor constante debido a la reacción con  $\text{TiO}_2$ . De esta forma tendremos

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_2' [\text{Cl}_2] - k_6 [\text{Cl}] = 0 \quad (4.23)$$

y

$$[\text{Cl}] = \frac{k_2'}{k_6} [\text{Cl}_2] = \frac{k_2' D_{ef}}{k_6 (k_2' + k_3') L} [\text{Cl}_2]_{\text{ext}} \quad (4.24)$$

La velocidad de consumo de  $\text{TiO}_2$ ,  $v(\text{TiO}_2)$  estará dada, si suponemos primer orden en  $\text{Cl}^{[5]}$ , por la expresión

$$v(\text{TiO}_2) = k_6 [\text{Cl}] = \frac{k_2' D_{ef}}{(k_2' + k_3') L} [\text{Cl}_2]_{\text{ext}} \quad (4.25)$$

Al consumo de  $\text{TiO}_2$  hay que sumar el del C (reacción 7). Podríamos suponer que la velocidad de oxidación de carbono es proporcional a la concentración de  $\text{O}_2$  y que, a su vez, ésta es proporcional a la concentración de Cl. Independientemente de las características de las reacciones 6 y 7, la velocidad global va a estar controlada por la difusión de entrada de cloro.

*Segundo período:*

Al cabo de un tiempo la velocidad de la etapa (2) disminuye ( $\theta_2$  desciende y  $k_2' \rightarrow k_2''$ , con  $k_2'' \ll k_2'$ ). También la etapa (3) podría prácticamente dejar de operar una vez que se consumen los hidrógenos quimienlazados al carbono ( $\theta_3 \rightarrow 0$ ,  $k_3' \rightarrow 0$ ). Esto se traduce en un descenso del consumo de  $\text{Cl}_2$  que está ingresando al sólido, por lo que la concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior comienza a aumentar por difusión desde el exterior (estado transitorio) hasta que la concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior es igual a la concentración de  $\text{Cl}_2$  externa, instante a partir del cual se alcanza un nuevo estado estacionario.

Durante este período, debido al aumento de concentración de  $\text{Cl}_2$  interna, comienza a tener importancia la recombinación de átomos de cloro (etapas (4) y (5)). El descenso de la concentración de átomos de Cl debido a la recombinación vendrá dado por

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_4[\text{Cl}][\text{Cl}_2] + k_5[\text{Cl}][\text{Cl}_3] \quad (4.26)$$

si se aplica la condición de estado estacionario a la especie  $\text{Cl}_3$ , la expresión anterior queda

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2k_4[\text{Cl}][\text{Cl}_2] \quad (4.27)$$

de manera que a medida que la concentración de  $\text{Cl}_2$  aumenta, la velocidad de recombinación de átomos de cloro es mayor, lo cual produce una disminución progresiva de la concentración de Cl y, por ende, una disminución de la velocidad de consumo de  $\text{TiO}_2$  (además debido a que la velocidad de la etapa (2) es menor). Una vez que la concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior es igual a la del exterior, se produce la transición a la etapa final.

De esta forma la marcada disminución de velocidad al pasar de la etapa inicial a la final estaría asociada a una sensible disminución de concentración de átomos de cloro debido a que su recombinación es importante una vez que la concentración de  $\text{Cl}_2$  alcanza cierto valor en el interior del sólido.

### ***Descripción de la etapa final***

Como hemos dicho, una vez que la concentración de  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido es suficientemente grande como para que la recombinación de átomos de cloro sea importante, la carbocloración comienza a transcurrir a través de la etapa final. Supongamos el caso extremo en el que las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  en el interior y en el exterior son iguales. En base al mecanismo general propuesto, seguirán operando las etapas (2) (a velocidad menor que en la etapa inicial), (4), (5), (6) y (7). En las condiciones mencionadas la etapa (1) puede reponer el  $\text{Cl}_2$  que se consume (ahora a una velocidad menor respecto de la etapa inicial) de manera de mantener su concentración constante. En estas condiciones la etapa (1) deja de ser controlante y el sistema podría ingresar en un control químico. Para una situación intermedia la reacción transcurriría bajo control mixto.

La concentración de átomos de cloro se mantiene a valores bajos que supondremos, además, constantes. Por lo tanto, suponiendo que la etapa (1) no es controlante, tendremos

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_2''[\text{Cl}_2]_{\text{ext}} - 2k_4[\text{Cl}][\text{Cl}_2]_{\text{ext}} - k_6[\text{Cl}] = 0 \quad (4.28)$$

de donde

$$[\text{Cl}] = \frac{k_2''[\text{Cl}_2]_{\text{ext}}}{k_6 + 2k_4[\text{Cl}_2]_{\text{ext}}} \quad (4.29)$$

Finalmente, la velocidad de consumo de  $\text{TiO}_2$  será

$$v(\text{TiO}_2) = k_6[\text{Cl}] = \frac{1}{\frac{2k_4}{k_2''k_6} + \frac{1}{k_2''[\text{Cl}_2]_{\text{ext}}}} \quad (4.30)$$

### ***Interpretación de las características de las etapas inicial y final.***

En base al mecanismo presentado podemos explicar las características asociadas tanto a la etapa inicial como a la etapa final.

El aumento del grado de reacción de la etapa inicial con el tamaño de la muestra se debe al hecho que a mayor profundidad de sólido reactivo mayor es el tiempo necesario para que se igualen las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  interna y externa (ver ecuación (5.31)). De manera que, para muestras sólidas más grandes, los átomos de cloro pueden seguir reaccionando por un período mayor en las condiciones que caracterizan a la etapa inicial. En base a un razonamiento similar se puede justificar el aumento del grado de reacción de la etapa inicial con el porcentaje de carbono, salvo que esta vez la disminución de la velocidad de difusión se asocia a la disminución del coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$ . A su vez, el aumento de la velocidad inicial con el aumento del %C (Figura 4.8) es ocasionado por la formación de una mayor cantidad de átomos de cloro.

Por otro lado, la corrosión localizada sufrida por el carbono en forma de agujeros sobre la superficie de sus partículas puede interpretarse en base al mecanismo propuesto para la etapa final. Para concentraciones de  $\text{Cl}_2$  suficientemente altas el camino libre medio de los átomos de cloro es muy bajo, involucrando cada interacción fundamentalmente la recombinación de átomos de cloro. De manera que para que un átomo de cloro que se origina en el carbono pueda reaccionar con el  $\text{TiO}_2$ , éste deberá estar a una distancia menor o igual a su camino libre medio, por lo tanto las partículas de  $\text{TiO}_2$  que se encontraban apoyadas sobre las partículas de carbono tendrán la mayor probabilidad de reaccionar. El  $\text{O}_2$  generado a través de la reacción 6 es el responsable de la corrosión del carbono a través de la reacción 7 tanto para generar los huecos superficiales exactamente debajo de las partículas de  $\text{TiO}_2$  como también los surcos profundos en otras zonas de las partículas de carbono.

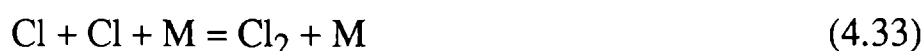
Está claro que, incluso en el caso en que la concentración de  $\text{Cl}_2$  es suficientemente baja como para que la recombinación de átomos de cloro no sea importante, igualmente las partículas de  $\text{TiO}_2$  apoyadas sobre el carbono, pueden generar la corrosión localizada antes mencionada. A su vez, el efecto de disgregación de partículas de  $\text{TiO}_2$  ya descrito, podrá actuar de manera que este tipo de interacción ocurra desde el principio de la reacción de carbocloración. Esta puede ser la explicación de que, contrariamente a lo que ocurría en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ , las partículas de carbono, salvo aquellas asociadas con la interacción asociada a la etapa inicial, muestran señales de corrosión, aun en aquellos casos en que la reacción procedió únicamente a través de la etapa inicial.

cuya energía de activación (6,6<sup>[18]</sup>, 5,4<sup>[19]</sup>Kcal/mol) es muy inferior. Por lo tanto, si aceptamos que la reacción (4.32) representa el proceso fundamental, la presencia de HCl no ocasionará una disminución de la concentración de átomos de cloro. De esta forma, el HCl actuaría más bien como un "propagador" de átomos de cloro en lugar de promover su recombinación.

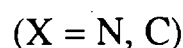
Volviendo ahora a la relevancia de la etapa (3) del mecanismo propuesto. Quizás sea esta etapa el fenómeno previo y necesario para el inicio de la carbocloración, al que se hizo referencia (§ 4.2.2.1), ya sea debido a la generación de un intermediario de reacción (HCl) o para actuar como consumidora de Cl<sub>2</sub>. Es importante destacar que esta posibilidad es compatible con la no aparición del máximo previo (opción b1 en § 4.2.2.1), ya que esta etapa, tal como se destacó en el capítulo 1 (§ 1.2.2) no es detectable termogravimetricamente.

### 4.3.3 La recombinación de átomos de cloro y la naturaleza del tercer cuerpo.

La recombinación de átomos de cloro en presencia de un tercer cuerpo M está representada por la ecuación global



Existen algunos estudios sobre la eficiencia de la recombinación en función de la identidad de M, aunque todos son realizados a bajas temperaturas (menores que 100-200 °C) y bajas presiones (del orden del torr.). Widman *et al*<sup>[22]</sup> realizaron un estudio empleando como tercer cuerpo He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Estos autores destacan que, contrariamente al yodo y bromo, es difícil encontrar un tercer cuerpo de recombinación para cloro dada la alta reactividad de éste. Otros estudios sobre el efecto de la naturaleza del tercer cuerpo<sup>[23]</sup> reflejaron que el reemplazo de Ar por otros gases incrementaban (Cl<sub>2</sub>), disminuían (HCl, O<sub>2</sub>, NO) o incrementaban poco (CO) la efectividad de recombinación. Estos últimos casos se pueden interpretar en base a la reactividad de los átomos de Cl. Tanto el NO como el CO<sup>[24]</sup> reaccionan a bajas temperaturas con Cl en dos etapas



### 4.3.2 La formación de HCl durante la carbocloración.

En la revisión del trabajo sobre la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  realizada en el capítulo 1 (§ 1.2.3), se mencionó la participación del HCl como intermediario de reacción. En el presente trabajo, a la luz del mecanismo propuesto, la formación de HCl (ecuación (3) en § 4.3.1) ha sido considerada como una etapa consumidora del  $\text{Cl}_2$  en los instantes iniciales. Esto no va en contra de la participación del HCl como especie reactiva, la cual será tomada en cuenta y discutida con mayor detalle en el capítulo 5. Por lo tanto, la importancia de la etapa (3) del mecanismo propuesto es doble ya que está asociada a dos fenómenos que favorecen la carbocloración:

A) El consumo de  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido, lo que permite la participación activa de los átomos de cloro al evitar su recombinación.

B) La formación de HCl, el cual puede actuar como intermediario de reacción (capítulo 5).

Finalmente, hemos elegido discutir en este párrafo un punto importante, expresamente omitido en la presentación y discusión del mecanismo propuesto. Independientemente de la posible participación del HCl como intermediario de la carbocloración, la formación de esta especie no fue tomada en cuenta en el mecanismo de recombinación de átomos de cloro. Afortunadamente, para beneficio de las ideas expuestas, es posible justificar la no interferencia del HCl a la participación de los átomos de cloro en la reacción.

La interacción entre Cl y HCl ha sido estudiada desde los puntos de vista experimental<sup>[18, 19]</sup> y teórico<sup>[20, 21]</sup> y no se ha propuesto que el HCl actúe como tercer cuerpo para la recombinación de Cl, tal como lo hace el  $\text{Cl}_2$  (etapas (4) y (5)). Una reacción posible, la cual significaría una disminución de la concentración de átomos de cloro, es la formación de  $\text{Cl}_2$  representada por la ecuación



no obstante, esta reacción posee una energía de activación estimada en 47 kcal/mol<sup>[18]</sup>, por lo que deberá ser mucho más lenta que la reacción de intercambio representada por la ecuación



siendo la etapa (4.34) lenta y la (4.35) muy rápida (precisamente el ClNO se utiliza para "titular" átomos de cloro<sup>[25]</sup> ). Incluso en el caso de  $X=C$ , la reacción (4.34) posee una tendencia grande a la redisociación debido a la baja energía de disociación del ClCO.

En nuestro caso las principales especies gaseosas presentes durante la etapa inicial son: Ar,  $Cl_2$ , HCl,  $H_2O$  (ver ecuación (5.3)), CO,  $CO_2$ ,  $TiCl_4$  y  $O_2$ . Todas estas especies podrían actuar como tercer cuerpo para la recombinación de átomos de cloro. Respecto del Ar, su eficiencia es un orden de magnitud inferior a la de  $Cl_2$ <sup>[23, 26]</sup> y en ausencia del resto de las especies, su presencia en los gases de entrada al reactor constituye el valor (mínimo) de referencia para la probabilidad de recombinación. Es necesario, entonces, analizar la participación del resto de las especies.

Dado que la temperatura de los experimentos es elevada, podemos suponer que la efectividad como tercer cuerpo para la recombinación de átomos de cloro de las distintas especies gaseosas presentes en el sistema de reacción se verá disminuida, en acuerdo con Widman *et al*, por la alta reactividad de los átomos del halógeno. Así por ejemplo, ya hemos planteado la inactividad del HCl por medio de la reacción (4.32), la cual no contribuye a la eliminación de Cl. La participación de esta reacción a temperaturas bajas podría ser el justificativo del efecto negativo, arriba mencionado hacia la recombinación de Cl a temperatura ambiente por parte del HCl<sup>[23]</sup>. En general podemos suponer que a alta temperatura habrá una alta tendencia a reaccionar por parte del Cl con las especies presentes para dar productos, algunos de ellos radicales, que se descomponen a la temperatura de los experimentos, por lo que el efecto neto no es consumir átomos de cloro.

Finalmente debemos mencionar que el mecanismo de recombinación de Cl en la que el  $Cl_2$  participa como tercer cuerpo (etapas (4) y (5)) también está propuesto para bajas presiones y bajas temperaturas, por lo que estamos aceptando que sigue siendo válido en las condiciones de nuestros experimentos.

Todas estas suposiciones son aproximaciones válidas para el objetivo de la descripción de carácter cualitativo realizada en § 4.3.1.

## 4.4 Conclusiones.

El estudio presentado en este capítulo sobre la reacción de carbocloración de  $TiO_2$  permite establecer una analogía estrecha con los estudios previos sobre carbocloración de  $ZrO_2$ . Las etapas inicial y final en el  $TiO_2$  manifestaron un comportamiento frente a las

variables experimentales equivalente a aquel manifestado, respectivamente, por las etapas rápida y lenta en el  $\text{ZrO}_2$ . A su vez, los cambios morfológicos sufridos por los sólidos durante la reacción son totalmente análogos. Podemos concluir que los mecanismos de carbocloración para los dos óxidos son los mismos, por lo tanto la *etapa inicial* de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  es la *etapa rápida* y la *etapa final* de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  es la *etapa lenta*. Esto constituye un resultado muy importante ya que no está hasta el momento propuesto que pueda existir un mecanismo común para este tipo de reacciones complejas. Es importante recalcar nuevamente que, tanto en el presente estudio como en el realizado con  $\text{ZrO}_2$ , se utilizó el mismo carbono, de aquí que las diferencias observadas constituyen matices diferentes de un mismo fenómeno asociados a las diferentes características de los óxidos. Por ejemplo, la etapa rápida para el  $\text{ZrO}_2$  se hallaba bajo control mixto (químico-difusional interno) mientras que la etapa inicial (rápida) para  $\text{TiO}_2$ , debido a su mayor reactividad se halla bajo control difusional interno. A su vez, y por los mismos motivos, la etapa lenta en el  $\text{ZrO}_2$  transcurre bajo control químico, mientras que en la etapa final (lenta) para  $\text{TiO}_2$  el control es mixto.

La analogía de comportamientos se puede ver como la respuesta del sistema de reacción (carbocloración) ante la acción de cambiar el óxido a "carbono constante", por lo que resultará interesante en el futuro investigar la respuesta del sistema al cambio de carbono a "óxido constante".

Tomando como antecedente el conocimiento ganado en relación a la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$  respecto de los posibles procesos individuales, tanto de naturaleza química como de naturaleza física, se propuso un mecanismo general que permita explicar lo observado. Este mecanismo no pretende constituir una interpretación cuantitativa de los resultados experimentales. La imposibilidad de realizar un cálculo de parámetros cinéticos, debido a la imposibilidad de lograr condiciones de control químico, justifica la sencillez de la descripción. La simplificación consiste, además de la aproximación presentada en § 4.3.3, en imaginar el sistema de reacción en base a sus características fundamentales. Así, por ejemplo, si bien la suposición de que la etapa inicial transcurre bajo un estricto control difusional interno (ecuación (4.23)) es totalmente razonable a la luz de los resultados experimentales (§ 4.2.2.3), en el caso de la etapa final, los experimentos (§ 4.2.3.1) mostraron que la reacción no transcurre bajo un control químico absoluto, tal como queda expresado por la ecuación (4.23), sino que en control sería mixto con una componente química relativamente apreciable.



## 4. 5 Notas.

**Nota 1:** salvo indicación contraria, todos los experimentos de carbocloración fueron realizados isotérmicamente y a la presión parcial de cloro y flujo gaseoso indicados.

**Nota 2:** Los perfiles de presión en el interior del sólido, tales como los de la figuras 1.2, 1.3 o 4.9 son dibujados intentando dar una imagen cualitativa real. No obstante, desde el punto de vista cuantitativo se aproximan como perfiles lineales, tal como se puede ver en la ecuación (5) del apéndice 2 del capítulo 1.

**Nota 3:** presentado de esta forma, el fenómeno de adsorción ( $\text{Cl}_2\text{-C}$ ) aparece asociado al de difusión en el interior del sólido. La adsorción podrá incluir etapas de naturaleza química (quimisorción) pero debido a que la adsorción consume el  $\text{Cl}_2$  que difunde en el interior del sólido, su efecto se traduce en una disminución del coeficiente de difusión efectivo. Dicho de otro modo, el fenómeno difusión-adsorción podrá aún estar controlado por difusión, por lo que su aporte a la carbocloración será de naturaleza difusional.

**Nota 4:** No se quiere significar que para menores porcentajes de carbono la reactividad intrínseca del sólido es menor. Un aumento del carácter químico del proceso global puede deberse a un aumento de la velocidad de difusión, una disminución de la reactividad del sólido o a ambos. Para el análisis relacionado con la figura 1.3 se ha elegido "variar" sólo la reactividad del sólido con el fin de obtener situaciones con diferente peso de ambos procesos, aunque hubiese sido equivalente fijar una reactividad intrínseca y analizar diferentes condiciones para la difusión.

**Nota 5:** estamos suponiendo que la etapa inicial se manifiesta, de acuerdo como ha sido presentada en este trabajo, como esa porción aproximadamente recta de curva termogravimétrica en los instantes iniciales. De aquí que  $\alpha_i = 0$  es equivalente a suponer que la etapa inicial no ocurre. No contemplamos la posibilidad de que, aún para  $\alpha_i = 0$  algún proceso característico de la etapa inicial siga ocurriendo pero con otras características termogravimétricas.

**Nota 6:** La posibilidad de un estudio cinético más profundo de la etapa final está supeditada a que, a través de nuevas estrategias experimentales, se logre que la reacción transcurra bajo un estricto control químico; lo cual, dado la mayor naturaleza química del proceso controlante, debería ser menos difícil que para el caso de la etapa inicial. Algunos procedimientos alternativos a realizar en un futuro consisten en la variación de la geometría de las muestras mediante el empleo de diferentes tipos de crisoles y/o la utilización de carbonos de distinta naturaleza.

**Nota 7:** de la gráfica 4.14 se puede observar que los estudios de la etapa inicial fueron realizados, para cada porcentaje de carbono, dentro del rango  $0 < \alpha_i < \alpha_{\max}$ .

## 4.6 Apéndice.

### Ejemplo de cálculo de resistencias (ver Apéndice 2 del Capítulo 1)

#### *Resistencia debida al agotamiento de reactivo gaseoso*

La presión parcial de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en la mezcla  $\text{Ar-Cl}_2$  empleada en los experimentos de carbocloración es de 266 torr. = 0,350 atm. Para una presión total normal en Bariloche de 690 torr = 0,908 atm, la fracción molar de  $\text{Cl}_2$  es 0,39. Para el caudal gaseoso utilizado de 2,1 l/h (CNPT), y teniendo en cuenta que el diámetro interno del tubo donde se encuentra el crisol es de 2 cm, el flujo molar ( $\phi$ ) de  $\text{Cl}_2$  sobre la muestra sólida de diámetro ~0,8 cm, es  $1,5 \times 10^{-6}$  mol/s. Por lo tanto la resistencia debida al agotamiento de  $\text{Cl}_2$  en las cercanías de la superficie externa del sólido es

$$\frac{p_G}{\phi} = \frac{0,35}{1,5 \times 10^{-6}} = 2,3 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$$

#### *Resistencia debida a la difusión molecular en la capa límite*

Las teorías de los números adimensionales, en el campo de los fenómenos de transporte, dan la posibilidad de estimar, para alguna geometría particular, el coeficiente de transferencia. Por ejemplo, para el caso de sólido esférico bajo difusión forzada se obtienen las siguientes relaciones<sup>[27]</sup>:

$$Sh = \frac{\gamma d}{D} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{1}$$

$$Re = \frac{u \rho d}{\mu} \tag{2}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \tag{3}$$

donde  $Sh$ ,  $Re$  y  $Sc$ , son, respectivamente, los números (adimensionales) de Sherwood, Reynolds y Schmidt;  $d$  es el diámetro de la esfera,  $D$  el coeficiente de difusión del reactivo gaseoso en el gas de viscosidad dinámica  $\mu$  y densidad  $\rho$ , y  $u$  es la velocidad lineal correspondiente al caudal gaseoso utilizado.

Para nuestro caso, en el que la muestra sólida en polvo está contenida en un crisol de geometría semiesférica, Hills<sup>[28]</sup> recomienda la utilización de las ecuaciones (1) a (3) y una posterior corrección sobre el coeficiente de transferencia consistente en disminuir su valor en un orden de magnitud. De esta forma, el valor de  $d$  en la ecuación (2) es un diámetro equivalente.

Para calcular el coeficiente de transferencia de  $Cl_2$  en la capa límite ( $\gamma$ ) mediante la aplicación de las ecuaciones (1) a (3), es necesario calcular la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) de la mezcla gaseosa y el coeficiente de difusión binario de la mezcla Ar- $Cl_2$ .

La viscosidad de gases no polares puede calcularse mediante la ecuación de Chapman y Enskog<sup>[29]</sup>

$$\mu_i = \frac{2,67 \times 10^{-5} (M_i T)^{1/2}}{\sigma_i w_i} \tag{4}$$

en la que  $\mu_i$  se expresa en poise ( $\text{dina s cm}^{-2}$ ),  $M_i$  es la molécula-gramo del gas.  $\sigma$  es el diámetro característico de la molécula (en Å),  $w_i$  es la integral de colisión de la teoría de Chapman y Enskog y  $T$  la temperatura absoluta. Esta teoría también se extiende a sistemas multicomponentes. La viscosidad dinámica, en este caso se calcula según

$$\mu = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \right] \tag{5}$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ -ésimo y  $\phi_{ij}$  es un adimensional dada por

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[ 1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \tag{6}$$

(para  $i = j$   $\phi_{ij} = 1$ )

A partir de los datos tabulados<sup>[29]</sup>,  $\sigma(\text{Cl}_2) = 4,12 \text{ \AA}$ ,  $\sigma(\text{Ar}) = 3,42 \text{ \AA}$ ,  $w(\text{Cl}_2) = 1,03$  y  $w(\text{Ar}) = 0,83$ ; la viscosidad dinámica para la mezcla Ar-Cl<sub>2</sub> a 950 °C es  $5,32 \times 10^{-4}$  poise.

El coeficiente de difusión binario se puede calcular a partir de la expresión<sup>[29]</sup>

$$D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}} = \frac{0,001 \times T^{1,75}}{P(\omega_{\text{Cl}_2}^{1/3} + \omega_{\text{Ar}}^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{Cl}_2}} + \frac{1}{M_{\text{Ar}}}} \quad (7)$$

donde  $D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}}$  se expresa en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $P$  es la presión total en atm y  $\omega$  es un parámetro denominado volumen de difusión. Los valores, obtenidos de tablas<sup>[29]</sup> son  $\omega(\text{Cl}_2) = 37,7 \text{ cm}^3$  y  $\omega(\text{Ar}) = 16,1 \text{ cm}^3$ . Introduciendo estas cantidades en la ecuación (13) se obtiene como resultado, a 950 °C,  $D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}} = 1,59 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

la velocidad en la zona de la muestra para las dimensiones del tubo que conduce la mezcla gaseosa y para una temperatura de 950 °C es de 0,83 cm/s.

Con los valores para la viscosidad de la mezcla Ar-Cl<sub>2</sub>, su densidad ( $4,7 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ , a 950 °C), el coeficiente de difusión binaria y considerando el diámetro equivalente a a la profundidad de muestra  $L$ , podemos estimar el coeficiente de transferencia

$$Re = \frac{u \rho d}{\mu} = \frac{0,83 \times 4,7 \times 10^{-4} \times 0,2}{5,32 \times 10^{-4}} = 0,15$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{5,32 \times 10^{-4}}{4,7 \times 10^{-4} \times 1,59} = 0,71$$

$$Sh = \frac{\gamma d}{D} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} = 2,21$$

de donde  $\gamma = 18 \text{ cm/s}$ . De acuerdo con la recomendación de Hills<sup>[28]</sup> ya comentada, se estima que para la geometría de nuestros experimentos  $\gamma = 1,8 \text{ cm/s}$  es más representativo. Finalmente, la resistencia asociada con la difusión en la capa límite es

$$\frac{RT}{\pi r^2 \gamma} = 1,1 \times 10^5 \text{ atm mol}^{-1} \text{ s}$$

### 4.7 Lista de símbolos.

$A$	Factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius.
$d$	Diámetro equivalente de la muestra sólida..
$D$	Coefficiente de difusión del reactivo gaseoso en el gas.
$D_{ef}$	Coefficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en los poros o espacios interpartículas del sólido.
$Ea$	Energía de activación
$F(P)$	Función de la presión del reactivo gaseoso en la ecuación de velocidad.
$\Delta G^\circ$	Cambio de energía libre en condiciones estándar.
$K(T)$	Función de Arrhenius.
$L$	Profundidad de lecho sólido reactivo.
$m_0$	Masa inicial de $\text{TiO}_2$ .
$m_t$	Masa de $\text{TiO}_2$ al tiempo $t$ .
$M_i$	Molécula-gramo del componente "i".
$M_0$	Masa inicial total (carbono más $\text{TiO}_2$ ).
$\Delta m$	Cambio de masa de $\text{TiO}_2$ .
$\Delta M$	Cambio de masa total (carbono más $\text{TiO}_2$ ).
$p_G$	Presión parcial del reactivo gaseoso en el gas.
$p_1$	Presión parcial del reactivo gaseoso en el interior del sólido poroso.
$r$	Radio de la boca del crisol.
$R$	Constante universal de los gases.
$Re$	Número de Reynolds.
$Sc$	Número de Schmidt.
$Sh$	Número de Sherwood.
$t_i$	Tiempo al cual ocurre la transición de la etapa inicial a la final.
$T$	Temperatura
$u$	Velocidad lineal del gas.
$v = d\alpha/dt$	Velocidad de reacción.
$v_{ad}(T)$	Velocidad de "adsorción" (interacción C- $\text{Cl}_2$ ) a la temperatura $T$ .

$v_i$	Velocidad de reacción de la etapa inicial de carbocloración de $\text{TiO}_2$ .
$w_i$	Integral de colisión de la molécula del componente "i".
%C, %m/mC	Porcentaje en masa de carbono en las mezclas C- $\text{TiO}_2$ .
$\alpha_i$	Grado de reacción alcanzado por la etapa inicial en la carbocloración de $\text{TiO}_2$ .
$\alpha_{i,c}$	Contribución a $\alpha_i$ de la carbocloración propiamente dicha.
$\alpha_{ad}$	Contribución a $\alpha_i$ de la interacción C- $\text{Cl}_2$ .
$\alpha_{\max}$	Máximo grado de reacción teórico posible de alcanzar en función del %C.
$\gamma$	Coeficiente de transferencia de masa en el gas.
$\phi$	Flujo molar del reactivo gaseoso sobre la muestra sólida.
$\mu$	Viscosidad dinámica de una mezcla gaseosa.
$\mu_i$	Viscosidad dinámica del gas "i".
$\Omega$	Resistencia asociada a una reacción química.
$\rho$	Densidad.
$\sigma_i$	Diámetro característico de la molécula del componente "i".
$\phi_{ij}$	Adimensional definido por la ecuación (6) del apéndice.
$\omega_i$	Volumen de difusión del componente "i".

## 4.8 Referencias.

- [1] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 1990.
- [2] Rao, Y. K., and Chadwick, B. K. *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall), **97**, C167 (1988).
- [3] Bergholm, A. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, **221**, 1121 (1961).
- [4] Pasquevich, D. M. and Amorebieta
- [5] Barin, I. and Schuler, W. *Metall. Trans. B*, **11B**[2], 199 (1980).
- [6] Dunn, W. E. *Metall. Trans. B*, **10B**, 271 (1979).
- [7] Soleiman, M. and Rao, Y. K. *Metall. Trans. B*, **18B**, 459 (1987).
- [8] Chadwick, B. K. and Rao, Y. K. *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall), **97**, C143 (1988).

- [9] *JANAF Thermochemical Tables. J. Phys. Chem. Ref. Data.* Vol 14, supplement N° 1, third ed 1985.
- [10] Pasquevich, D. M. *Thermochim. Acta*, **156**, 275 (1989).
- [11] Pasquevich, D. M., Andrade Gamboa, J. and Caneiro A, *Thermochim. Acta*, **209**, 209-222 (1992).
- [12] Cottaar, E. J. E. and Rietema, K. *J. Collid Interface Sci.*, **109**, 249 (1986).
- [13] Rodríguez-Reinoso, F. and Thrower, P. A. *Carbon*, **12**, 269 (1974).
- [14] Goethel, P. J., Tsamopoulos, J. A. and Yang, R. T. *AIChE J.*, **35**, 686 (1989).
- [15] Walker Jr., P. L., Shelef, M. and Anderson, R. A., in P. L. Walker (Ed.), *Catalysis of Carbon Gasification, Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4, Dekker, New York, 1968.
- [16] Hippo, E. J., Murdie, N. and Hyjazie, A. *Carbon*, **27**, 689 (1989).
- [17] Hutton E. *Nature*, **203**, 835 (1964).
- [18] Klein, F. S., Persky A. and Weston, R. E. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1799 (1964).
- [19] Thompson, D. L., Suzukawa Jr., H. and Raff, L. M., *J. Chem. Phys.*, **62**, 4727 (1975).
- [20] Botschwina, P. and Meyer, W. *Chem. Phys. Lett.* **44**, 449 (1976).
- [21] Garrett, B. C., Truhlar, D. G., Wagner, A. F. and Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **78**, 4400 (1983).
- [22] Widman, R. P. and DeGraff, B. A. *J. Phys. Chem.* **77**, 1325 (1973).
- [23] Clyne, M. A. A. and Stedman, D. H. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1816 (1968).
- [24] Clark, T. C., Clyne, M. A. A. and Stedman, D. H. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3354 (1966).
- [25] Ogryzlo, E. A., *Canad. J. Chem.*, **39**, 2556 (1961).

- [26] Bader, L. W. and Ogryzlo, E. A. *Nature*. **201**, 491 (1964).
- [27] Ranz, W. E. and Marshall, W. R. *Chem. Eng. Prog.* **48**, 173 (1952).
- [28] Hills, A. W. D. *Metall. Trans.* **9B**, 121-128, 1978.
- [29] Geiger, G. H. and Poirier, D. R., "Transport Phenomena in Metallurgy". Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1973.



## CAPITULO 5

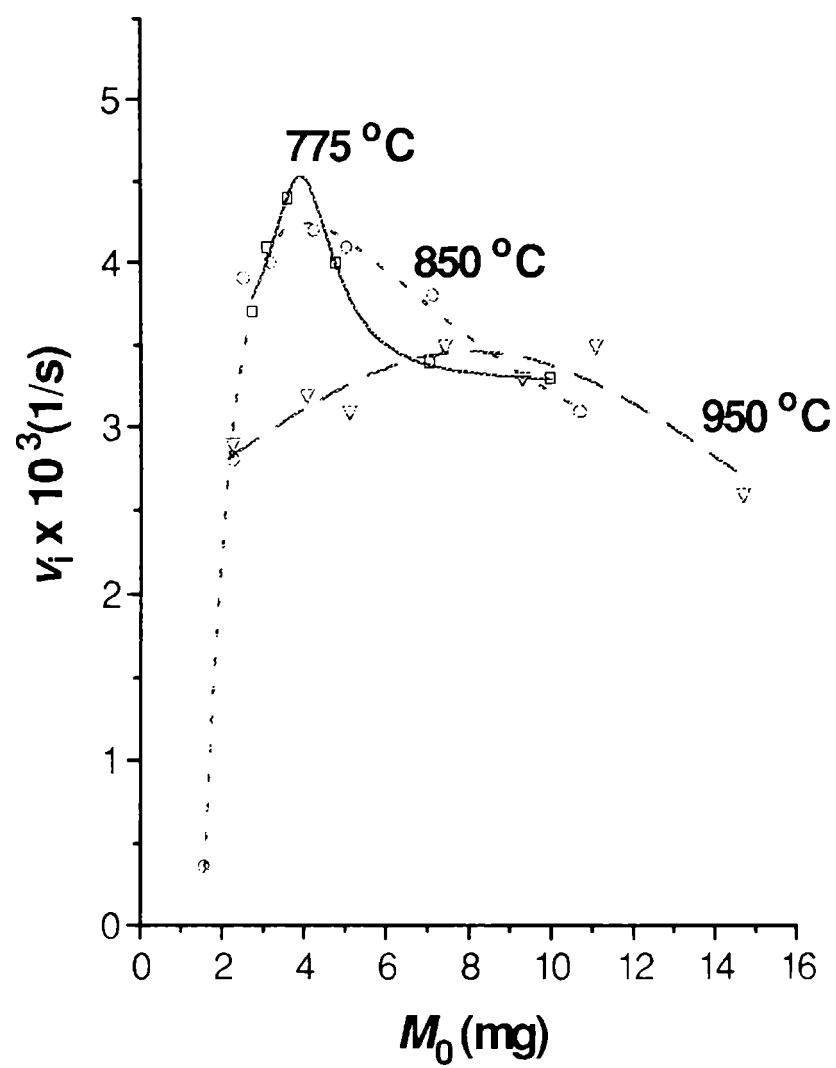
En el capítulo 4 se concluyó que la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  no pudo ser conducida bajo condiciones experimentales de control estrictamente químico. En particular, la etapa inicial o rápida, posee un fuerte efecto de los procesos de transferencia de masa en el interior del sólido, de manera que la información cinético-química intrínseca es inaccesible. No obstante a ello, es posible aún obtener información adicional de importancia para la comprensión del mecanismo de carbocloración.

En el presente capítulo, vamos a presentar algunos comportamientos anómalos de la carbocloración en su etapa inicial o rápida, el análisis de los cuales permitirá, por un lado establecer algunas precisiones sobre la naturaleza compleja de los fenómenos difusionales y, por otro lado, justificar cierta dispersión en los resultados experimentales.

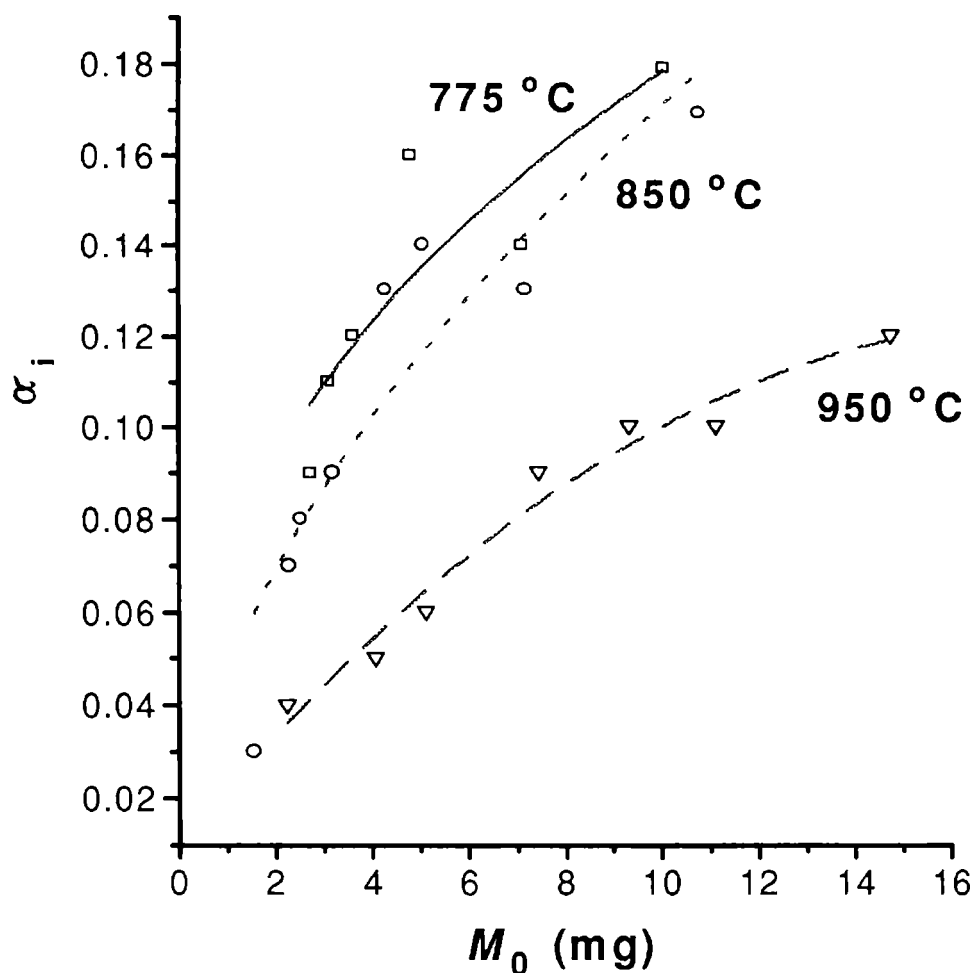
### 5.1 El efecto del tamaño de la muestra sobre la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial o rápida.

La figura 5.1 muestra, para tres temperaturas, el efecto de la masa total ( $M_0$ ) sobre la velocidad (a) y el grado de reacción (b) de la etapa inicial para muestras de 10 %C. Los datos experimentales con los que se construyeron las figuras 5.1a y 5.1b se presentan en la tabla 5.1. Estos comportamientos, también observados en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2^{[1]}$ , ya fueron señalados como no esperados en el capítulo 4 (§ 4.2.2.2). Es decir, a una dada temperatura el grado de reacción es mayor a medida que el tamaño de la muestra crece y la velocidad de reacción exhibe un máximo en su funcionalidad con  $M_0$ . A su vez, de la observación de la figura 5.1 se advierte un *tercer comportamiento anómalo*, el cual no fue manifestado en la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ : si bien las características mencionadas ( $v_i, \alpha_i$  vs.  $M_0$ ) se repiten a cada temperatura, a medida que la temperatura aumenta, tanto la velocidad (sobre todo a masas pequeñas) como el grado de reacción, disminuyen. Es decir, *la reactividad del sistema es mayor a menor temperatura*. Esto, de alguna manera está mostrando la naturaleza compleja del sistema de reacción.

Discutiremos los tres comportamientos anómalos mencionados por separado.



**Figura 5.1a:** efecto de la masa total  $M_0$  sobre la velocidad de reacción de la etapa inicial a diferentes temperaturas.



**Figura 5.1b:** efecto de la masa total  $M_0$  sobre el grado de reacción de la etapa inicial a diferentes temperaturas.

### 5.1.1 El grado de reacción y el tamaño de la muestra.

Las investigaciones realizadas sobre carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup> permitieron sugerir que la reacción transcurre con la participación de, al menos, átomos de cloro (Cl) y HCl como intermediarios gaseosos (§ 1.2.3). En el caso del  $\text{ZrO}_2$  la presencia de HCl en el sistema de reacción cobró fundamental importancia en la interpretación del efecto inédito del tamaño de muestra sobre el grado de reacción de la etapa rápida<sup>[1]</sup>. Como ya se mencionó en el capítulo 1, el aumento del grado de reacción con el tamaño de la muestra se asoció con el mayor tiempo de residencia del HCl a mayor profundidad de sólido reactivo.

Si bien el mecanismo propuesto en el capítulo 4 para la carbocloración, justificó que el grado de reacción podría verse afectado por el tamaño de la muestra en la manera que se ve afectado (en base a diferentes tiempos para la igualación de las presiones de  $\text{Cl}_2$  interna y

externa), debido a que en el presente estudio se empleó el mismo carbono que en el caso del  $\text{ZrO}_2$ , es lícito suponer la formación de  $\text{HCl}$  durante la carbocloración de  $\text{TiO}_2$  y (con más razón para el  $\text{TiO}_2$  dada su mayor reactividad) la participación adicional del  $\text{HCl}$  como intermediario de reacción. De esta manera en la interpretación del efecto del tamaño de la muestra sobre el grado de reacción de la etapa inicial no podemos descartar el efecto del  $\text{HCl}$  tal como se propuso para la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1]</sup>.

Recordemos (§ 4.3.2) que la presencia de  $\text{HCl}$  no significaría una interferencia para la

Tabla 5.1: efecto de la masa sobre la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial para muestras conteniendo 10 %C.

Temperatura (°C)	masa inicial, $M_0$ (mg)	velocidad, $v_i$ (1/s)	grado de reacción, $\alpha_i$	Experi- men- to N°
775	2,73	0,0037	0,09	203
775	3,10	0,0041	0,11	205
775	3,62	0,0044	0,12	204
775	4,79	0,0040	0,16	200
775	7,08	0,0034	0,14	206
775	10,00	0,0033	0,18	195
850	1,56	0,0004	0,03	178
850	2,30	0,0028	0,07	174
850	2,55	0,0039	0,08	176
850	3,19	0,0040	0,09	172
850	4,27	0,0042	0,13	177
850	5,05	0,0041	0,14	170
850	7,16	0,0038	0,13	159
850	10,73	0,0031	0,17	173
950	2,25	0,0029	0,04	185
950	4,09	0,0032	0,05	184
950	5,13	0,0031	0,06	180
950	7,46	0,0035	0,09	182
950	9,3	0,0033	0,10	179
950	11,09	0,0035	0,10	69
950	14,7	0,0026	0,12	189

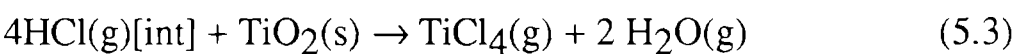
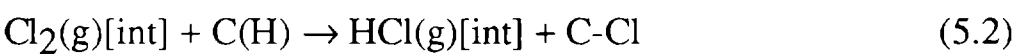
intervención de los átomos de cloro en la reacción química, por lo que es posible la participación simultánea y activa de Cl y HCl como intermediarios de reacción, a pesar que no podemos determinar, sin una investigación más profunda, la importancia relativa de la contribución de cada intermediario.

### 5.1.2 La velocidad de reacción y el tamaño de la muestra.

#### 5.1.2.1 La participación de HCl.

La consideración de la intervención del HCl en las etapas químicas de la carbocloración de TiO<sub>2</sub> permite también realizar una interpretación del máximo mostrado por la velocidad de reacción de la etapa inicial en función de la masa  $M_0$ . Para ello propondremos un mecanismo que da cuenta de la participación del HCl como intermediario de reacción en la etapa inicial o rápida. Recordemos que el HCl se forma por interacción entre el Cl<sub>2</sub> y los hidrógenos quimienlazados al carbono (§ 1.2.2 ).

La participación del HCl involucra las siguientes etapas:



La ecuación (5.1) representa la difusión del Cl<sub>2</sub> hacia el interior del sólido, la ecuación (5.2) esquematiza la formación de HCl a raíz de la interacción C-Cl<sub>2</sub> (§ 1.2.2), la ecuación (5.3) representa la participación del HCl como intermediario de reacción y, por último, la difusión del HCl desde el sólido y hacia el exterior está representada por la ecuación (5.4). No se ha tenido en cuenta la difusión de productos de reacción.

La energía libre estándar para la reacción (5.3), calculada a partir de datos termoquímicos<sup>[2]</sup>, viene dada por

$$\Delta G^0 (\text{KJ} / \text{mol}) = 66,511 + 0,0712 \times T(\text{K}), \quad (0 - 1300 \text{ K})$$

lo cual equivale a una constante de equilibrio promedio, en el rango de temperaturas indicado, cercana a la unidad. Esto requiere que, tal como fue propuesto para  $\text{ZrO}_2$  (§ 1.2.3), el HCl alcance presiones elevadas en los poros a fin de que la reacción (5.3) proceda con una velocidad apreciable.

La velocidad de la reacción debida a la intervención de HCl, expresada en moles de  $\text{TiO}_2$  consumidos en la unidad de tiempo, vendrá dada por

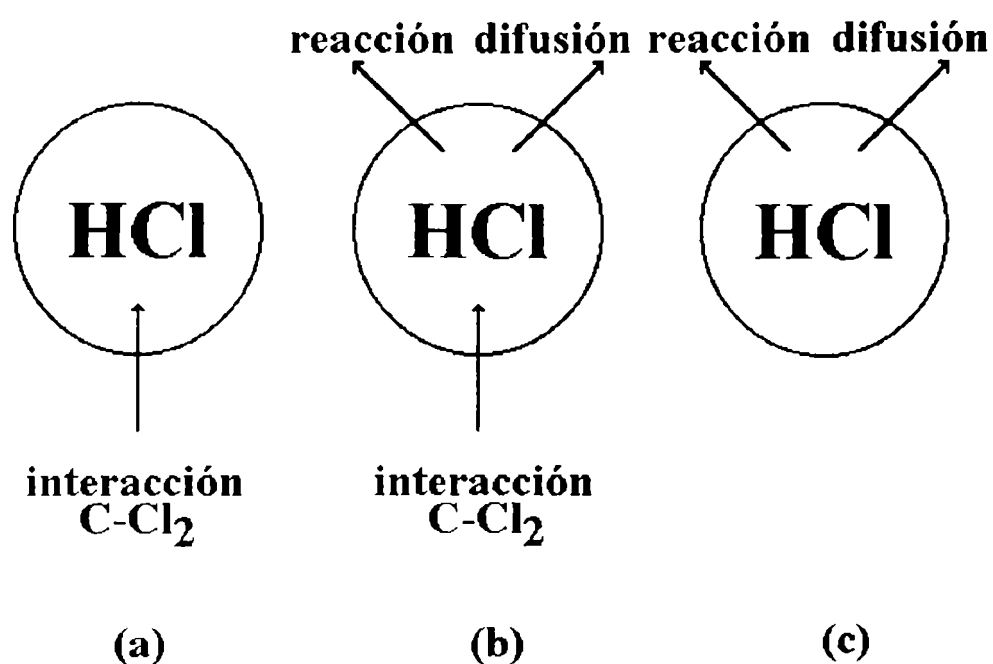
$$v_{\text{HCl}} = k_3 p(\text{HCl}) \quad (5.5)$$

donde  $p(\text{HCl})$  es la presión de HCl en el interior del sólido y  $k_3$  es una pseudo constante de velocidad asociada a la reacción (5.3), la que hemos supuesto de primer orden en  $p(\text{HCl})$ . Es decir, debido a que la ecuación (5.3) no representa una etapa elemental,  $k_3$  es una constante de velocidad "global" de un proceso que involucra, además de la reacción química propiamente dicha, por ejemplo, adsorción de HCl en el  $\text{TiO}_2$ .

Como la velocidad de reacción de la etapa inicial es constante, la  $p(\text{HCl})$ , de acuerdo con la ecuación (5.5), será constante durante el transcurso de la etapa inicial. Por la tanto, una vez iniciada la reacción el HCl se halla en un estado estacionario, de aquí que

$$\frac{dp(\text{HCl})}{dt} = 0 \quad (\text{durante la reacción}) \quad (5.6)$$

La figura 5.2 esquematiza las diferentes condiciones que describen cómo se alcanza dicho estado estacionario, en base a que el HCl, en el interior del sólido, se genera en la etapa (5.2) y desaparece debido a las etapas (5.3) y (5.4). En esta figura se simbolizan con flechas las diferentes contribuciones a  $dp(\text{HCl})/dt$ . Las flechas que entran poseen signo positivo y las que salen tienen signo negativo. En los instantes iniciales (Figura 5.2a) el HCl es producido en la interacción C- $\text{Cl}_2$  y luego, una vez que su presión alcanza cierto valor comienzan a operar las etapas de reacción con  $\text{TiO}_2$  y la difusión hacia el exterior (Figura 5.2b) de manera que la  $p(\text{HCl})$  alcanza un valor constante en el tiempo. Finalmente, una vez que se agotan los hidrógenos quimienlazados al carbono, deja de operar la formación de HCl y la  $p(\text{HCl})$  (y por ende  $v_{\text{HCl}}$ ) comienza a decrecer debido al consumo por la reacción química y por su difusión al exterior. Estas condiciones finales coinciden con el cambio de la etapa inicial o rápida a la etapa final o lenta descrito por el mecanismo propuesto en el capítulo 4, ya que una vez que se detiene el consumo de  $\text{Cl}_2$  (es decir, la formación de HCl) debido a la interacción C- $\text{Cl}_2$  comienza a ser importante la recombinación de átomos de cloro.



**Figura 5.2:** diferentes procesos que contribuyen para alcanzar un estado estacionario de  $p(\text{HCl})$  constante (b).

Seguidamente evaluaremos las diferentes contribuciones a  $dp(\text{HCl})/dt$ .

*Contribución a  $dp(\text{HCl})/dt$  de la formación de  $\text{HCl}$  (etapas (5.1) y (5.2))*

Los estudios realizados sobre la interacción  $\text{C-Cl}_2$  (§ 1.2.2) permitieron establecer que la formación de  $\text{HCl}$  responde a la siguiente expresión<sup>[1]</sup>

$$p(\text{HCl}) = \frac{a}{b} (1 - \exp[-bt]) \quad (5.7)$$

que para los instantes en los que la etapa inicial toma lugar, puede aproximarse por

$$p(\text{HCl}) = at \quad (5.8)$$

donde  $a$  viene dado por

$$a = \frac{2kD_{ef}(\text{Cl}_2)p(\text{Cl}_2)}{RTL} \quad (5.9)$$

en la que  $D_{ef}(\text{Cl}_2)$  es el coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido (ver nota 1 del capítulo 1),  $p(\text{Cl}_2)$  es la presión externa de  $\text{Cl}_2$ ,  $k$  es una constante de velocidad que da cuenta del fenómeno de adsorción de  $\text{Cl}_2$  sobre carbono y  $L$  es la profundidad de sólido. Las expresiones anteriores muestran que la formación de  $\text{HCl}$  en el interior del sólido es un proceso controlado por la difusión de  $\text{Cl}_2$  hacia el interior del sólido.

Reemplazando la ecuación (5.9) en la (5.8) y derivando respecto del tiempo, obtenemos

$$\frac{dp(\text{HCl})}{dt} = \frac{2kD_{ef}(\text{Cl}_2)p(\text{HCl})}{RTL} \quad (5.10)$$

*Contribución a  $dp(\text{HCl})/dt$  de la difusión de  $\text{HCl}$  al exterior (etapa (5.4))*

Para estimar el término correspondiente a la difusión de  $\text{HCl}$  al exterior vamos a considerar como condiciones iniciales que la  $p(\text{HCl})$  es constante a lo largo de la muestra y que en el exterior es igual a cero. La variación de la presión media en el interior del sólido debido a la difusión, en el caso de que fuera el único proceso que ocurre, viene dado por una función transitoria de la forma<sup>[3]</sup>

$$\overline{p(\text{HCl})} = p_0(\text{HCl}) \sum_i c_i \exp\left(\frac{-K_i D_{ef}(\text{HCl})t}{L^2}\right) \quad (5.11)$$

en la que  $p_0(\text{HCl})$  es la presión inicial de  $\text{HCl}$ ,  $D_{ef}(\text{HCl})$  es el coeficiente de difusión efectivo del  $\text{HCl}$  en el interior del sólido,  $c_i$  y  $K_i$  dependen de la geometría del sistema, cuyo diámetro equivalente es  $L$ .

Si aproximamos la expresión (5.11) a su primer término y reemplazamos la exponencial por los dos primeros términos de su serie, obtenemos

$$\overline{p(\text{HCl})} = p_0(\text{HCl})c_1 \left(1 - \frac{K_1 D_{ef}(\text{HCl})}{L^2} t\right) \quad (5.12)$$



por lo que el aporte de la difusión a la variación de la  $p(\text{HCl})$  es

$$\frac{dp(\text{HCl})}{dt} = -p_0(\text{HCl})c_1 \frac{K_1 D_{ef}(\text{HCl})}{L^2} \quad (5.13)$$

Si suponemos una geometría esférica los valores de las constantes son:  $c_1 = 6/\pi^2$  y  $K_1 = 4\pi^2$ , entonces la expresión (5.13) resulta

$$\frac{d\overline{p(\text{HCl})}}{dt} = -24p_0(\text{HCl}) \frac{D_{ef}(\text{HCl})}{L^2} \quad (5.14)$$

Como hemos supuesto que el estado estacionario se alcanza una vez que la  $p(\text{HCl})$  toma cierto valor, si consideramos que la difusión es importante a partir de ese instante, el valor de  $p_0(\text{HCl})$  de la ecuación (5.14) es precisamente la presión (constante) que caracteriza a la etapa inicial durante su transcurso, es decir  $p(\text{HCl})$ . Por lo tanto la ecuación (5.14) se expresa como

$$\frac{d\overline{p(\text{HCl})}}{dt} = -24p(\text{HCl}) \frac{D_{ef}(\text{HCl})}{L^2} \quad (5.15)$$

*Contribución a  $dp(\text{HCl})/dt$  de la reacción química (ecuación (5.3))*

A partir de la ecuación (5.5) podemos escribir

$$v_{\text{HCl}} = k_3 p(\text{HCl}) = -\frac{1}{4} \frac{dp(\text{HCl})}{dt} \quad (5.16)$$

por lo tanto, el aporte de la reacción química a la variación de  $p(\text{HCl})$  en el interior del sólido es

$$\frac{dp(\text{HCl})}{dt} = -4k_3 p(\text{HCl}) \quad (5.17)$$

Estamos ahora en condiciones de obtener una expresión para  $dp(\text{HCl})/dt$  total. Sumando las tres contribuciones dadas por las ecuaciones (5.10), (5.15) y (5.17), reemplazando en la expresión (5.6) y despejando  $p(\text{HCl})$ , obtenemos

$$p(\text{HCl}) = \frac{1}{RT} \left[ \frac{2kD_{ef}(\text{Cl}_2)p(\text{Cl}_2)}{4k_3L + \frac{24D_{ef}(\text{HCl})}{L}} \right] \quad (5.18)$$

ecuación que expresa la presión constante de HCl en el interior del sólido durante el transcurso de la etapa inicial o rápida. Por lo tanto, la velocidad de reacción estará dada por (ecuación (5.5))

$$v_{\text{HCl}} = \frac{A}{L + \frac{B}{L}} \quad (5.19)$$

donde

$$A = \frac{kD_{ef}(\text{Cl}_2)p(\text{Cl}_2)}{2RT}$$

$$B = \frac{6D_{ef}(\text{HCl})}{k_3}$$

La velocidad de reacción expresada por la ecuación (5.19) posee una dependencia no sencilla con la profundidad de muestra sólida ya que *presenta un máximo* para  $L_m$  dado por

$$L_m = \sqrt{B} \quad (5.20)$$

En base a la expresión (5.19) podemos describir la participación del HCl como intermediario de reacción.

Para  $L$  grandes, la velocidad se aproxima a

$$v_{\text{HCl}} \cong \frac{A}{L} \quad (L > L_m) \quad (5.21a)$$

es decir, la velocidad es decreciente con el aumento del tamaño de la muestra. Para muestras grandes la velocidad de reacción está controlada por la difusión del  $\text{Cl}_2$  hacia el interior del sólido (etapas 5.1 y 5.2).

Para  $L$  pequeños la expresión (5.19) tiende a

$$v_{\text{HCl}} \cong \frac{A}{B} L \quad (L < L_m) \quad (5.21b)$$

lo que significa que la velocidad es creciente con el tamaño de la muestra. En este caso se puede interpretar que para tamaños de muestra pequeños podría ocurrir que el  $\text{Cl}_2$  difunda rápidamente, y el contacto del sólido con este gas sea prácticamente instantáneo. De aquí que el aumento de la profundidad de sólido permitiría una mayor acumulación de  $\text{HCl}$  lo cual provoca, debido a un aumento de  $p(\text{HCl})$ , un aumento en  $v_{\text{HCl}}$ . Dicho de otro modo, para  $L$  pequeños la etapa controlante es la difusión de  $\text{HCl}$  hacia el exterior<sup>[nota 1]</sup> la cual estaría favorecida a medida que el tamaño de la muestra es menor. En particular en el límite para  $L = 0$ , la velocidad es  $v_{\text{HCl}} = 0$ , lo cual significa que tanto la presión del  $\text{HCl}$  como su tiempo de residencia tienden a cero.

En base a lo dicho, y en cuanto a la participación de  $\text{HCl}$  se refiere, no es posible eliminar los efectos difusionales por disminución de la masa de la muestra de sólido reactivo.

Por último, la contribución del  $\text{HCl}$  a la etapa inicial de carbocloración para diferentes %C coincide con el comportamiento global observado (Tabla 4.3). Para mayores porcentajes de carbono, la cantidad de  $\text{HCl}$  formada será mayor y también será mayor su tiempo de residencia<sup>[nota 1]</sup>. Esto provoca que, al aumentar el %C, tanto la velocidad como el grado de reacción aumenten.

### 5.1.2.2 La velocidad de la etapa inicial y la participación simultánea de $\text{HCl}$ y $\text{Cl}$ .

La intervención del  $\text{HCl}$  como intermediario de reacción de la etapa inicial de carbocloración es simultánea a la participación de átomos de cloro descrita en el capítulo 4. Por lo tanto, la carbocloración en su etapa inicial o rápida es la combinación de dos procesos

paralelos, de aquí que la velocidad global es la suma de las velocidades de los procesos individuales. Es decir la velocidad total de reacción será

$$v_i = v_{HCl} + v_{Cl} \tag{5.22}$$

donde  $v_{HCl}$  viene expresada por la ecuación (5.19) y  $v_{Cl}$  está dada por la ecuación (4.23) con una corrección que seguidamente discutiremos.

La expresión (4.23) es de la forma

$$v_{Cl} = \frac{C}{L} \tag{5.23}$$

lo cual da cuenta de un fenómeno controlado por el ingreso del gas reactivo a la muestra sólida. No obstante, tal como fue mencionado en el capítulo 4 (§ 4.2.2.4), es de esperar que para masas pequeñas, pueda alcanzarse un "plateau" (ver figura 4.12) correspondiente a un control químico. Por lo tanto, la expresión para la velocidad de reacción debida a la intervención de átomos de cloro estará dada por

$$\begin{aligned} v_{Cl} &= \text{constante} = \frac{C}{L_q} & (L \leq L_q) \\ v_{Cl} &= \frac{C}{L} & (L > L_q) \end{aligned} \tag{5.24}$$

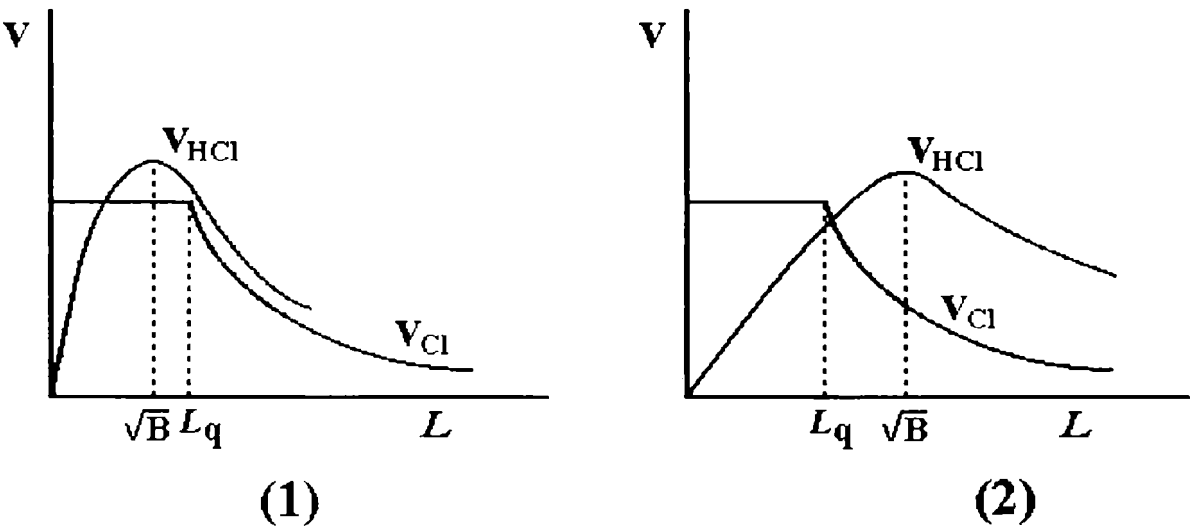
donde  $L_q$  representa el valor de profundidad de sólido por debajo del cual la intervención de átomos de cloro transcurriría bajo control químico<sup>[nota 2]</sup>. En base a las ecuaciones (5.19) y (5.24) la ecuación (5.22) se expresará según

$$\begin{aligned} v_i &= \frac{A}{L + \frac{B}{L}} + \frac{C}{L_q} & (L < L_q) \\ v_i &= \frac{A}{L + \frac{B}{L}} + \frac{C}{L} & (L > L_q) \end{aligned} \tag{5.25}$$

La velocidad de reacción dada por las ecuaciones (5.25) presentará para una dada profundidad de sólido  $L_m$  un máximo. Podemos distinguir dos casos, los cuales se representan esquemáticamente en la figura 5.3. Si  $(B)^{1/2} < L_q$ , el máximo se presenta para  $L_m = (B)^{1/2}$  (caso 1). Si  $(B)^{1/2} > L_q$ , habrá al menos un máximo entre  $(B)^{1/2}$  y  $L_q$  (caso 2).

Por lo tanto, la intervención del HCl como intermediario de reacción, adicional a la de los átomos de cloro, *predice cualitativamente el comportamiento aparentemente anómalo* de la velocidad de reacción de la etapa inicial en función del tamaño de la muestra. Obviamente la interpretación realizada en el presente trabajo se puede extender a la carbocloración de  $ZrO_2$  (§ 1.2.3).

Para realizar un ajuste de los datos experimentales a partir del modelo de reacción propuesto, y con el fin de simplificar el cálculo, vamos a suponer la sola participación del HCl como intermediario de reacción<sup>[nota 2]</sup>. De esta manera las ecuaciones (5.25) se reducen a la ecuación (5.19) en la que debemos realizar el cambio de la variable  $L$  por la magnitud



**Figura 5.3:** posibles relaciones entre las posiciones de las curvas representativas de las velocidades  $v_{HCl}$  y  $v_{Cl}$  en función de la profundidad de sólido  $L$ .

experimental  $M_0$ . Vamos a considerar que existe una proporcionalidad simple entre la profundidad de sólido reactivo y su masa del tipo

$$L = \lambda M_0 \tag{5.26}$$

donde  $\lambda$  es una constante. Por lo tanto, a partir de la ecuación (5.19) obtenemos

$$v_i = \frac{A'}{M_0 + \frac{B'}{M_0}} \quad (5.27)$$

en la que

$$A' = \frac{A}{\lambda} \quad (5.28)$$

$$B' = \frac{B}{\lambda^2}$$

La velocidad dada por la expresión (5.27) tendrá un máximo para (ecuación (5.20))

$$M_m = \sqrt{B'} = \sqrt{\frac{6D_{ef}(HCl)}{\lambda^2 k_3}} \quad (5.29)$$

La ecuación (5.27) puede escribirse en la forma

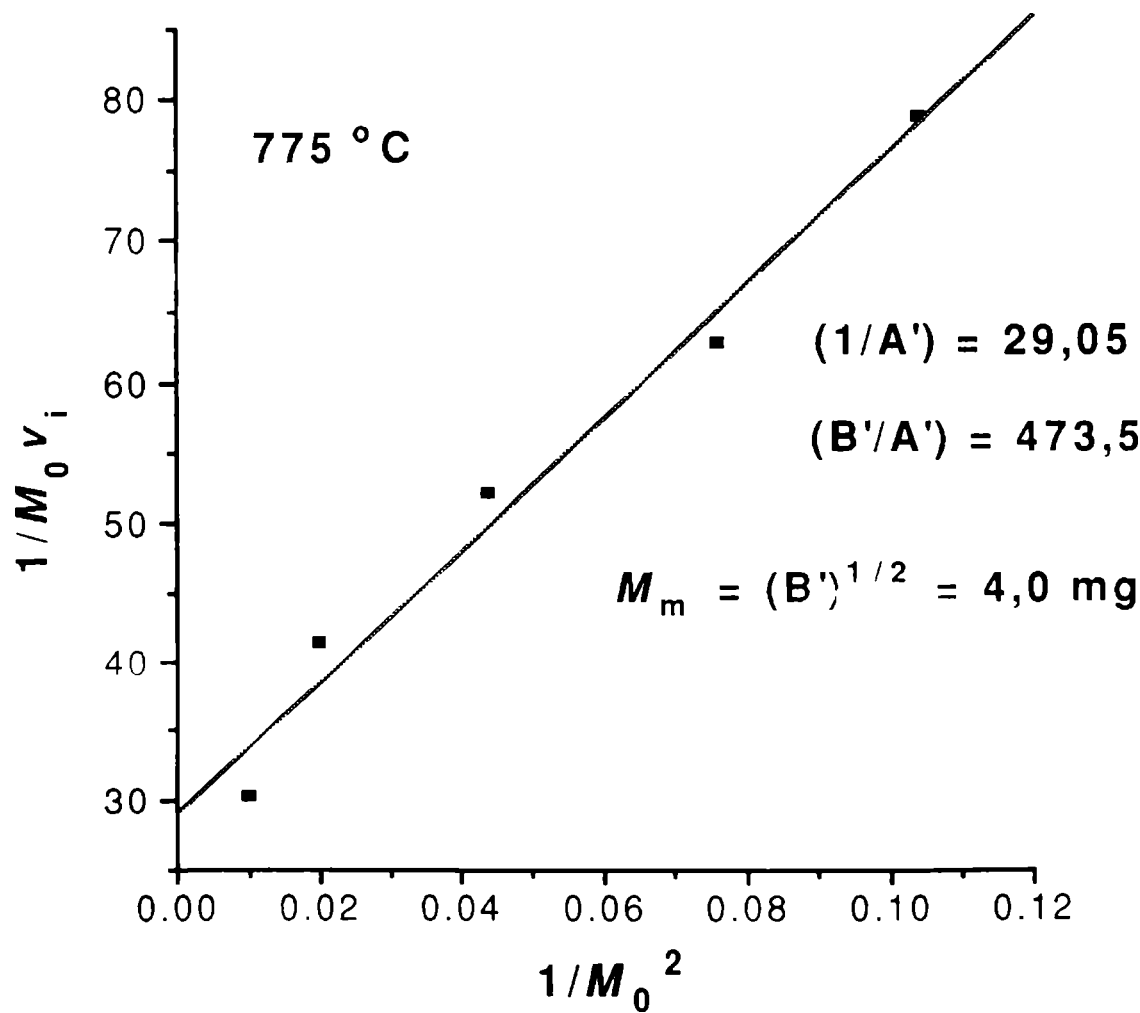
$$\frac{1}{v_i M_0} = \frac{1}{A'} + \frac{B'}{A'} \frac{1}{M_0^2} \quad (5.30)$$

por lo que una gráfica de  $(1/v_i M_0)$  versus  $(1/M_0^2)$  debería ser una recta.

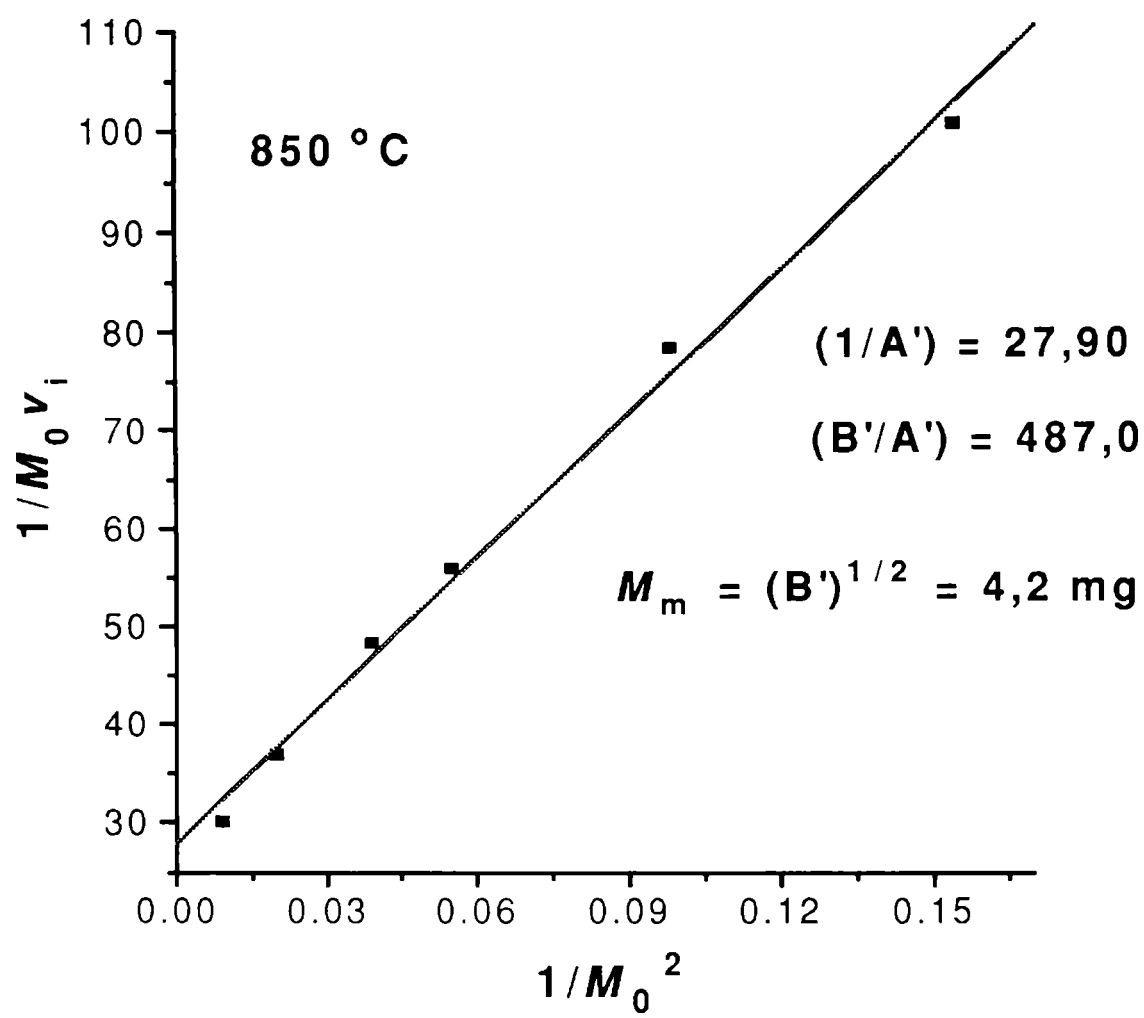
Las figuras 5.4 a, b y c muestran las graficas correspondientes a la expresión (5.30) para cada una de las temperaturas, realizadas empleando los puntos experimentales cercanos al máximo de velocidad de reacción. Allí se observa que el ajuste es aceptable en el marco de las simplificaciones realizadas. Si bien los valores de  $M_m$  para cada temperatura (insertados en los gráficos 5.4 a,b y c) están en buen acuerdo con la figura 5.1a, su variación con la temperatura no puede ser interpretada de manera directa en base a la ecuación (5.29). El hecho que  $M_m$  aumenta con el aumento de la temperatura indica que la importancia de la difusión de HCl hacia el exterior aumenta en relación a la reacción química, aunque quizás no debido a un aumento del coeficiente de difusión efectivo del HCl en el interior del sólido, el que normalmente se espera que sea poco dependiente con la temperatura. Si tenemos en cuenta nuevamente que el proceso químico representado por la etapa (5.3) no es un proceso

elemental, podría ocurrir que al aumentar la temperatura disminuya la importancia absoluta de dicho proceso debido a, por ejemplo, un desplazamiento hacia la derecha del equilibrio adsorción = desorción de HCl asociado a la etapa (5.3).

Es obvio que el sistema de reacción es más complejo que la simple descripción que estamos dando, no obstante esta descripción al menos permite dar cuenta de la participación del HCl como intermediario de reacción para interpretar el comportamiento de la velocidad de reacción con el tamaño de la muestra.

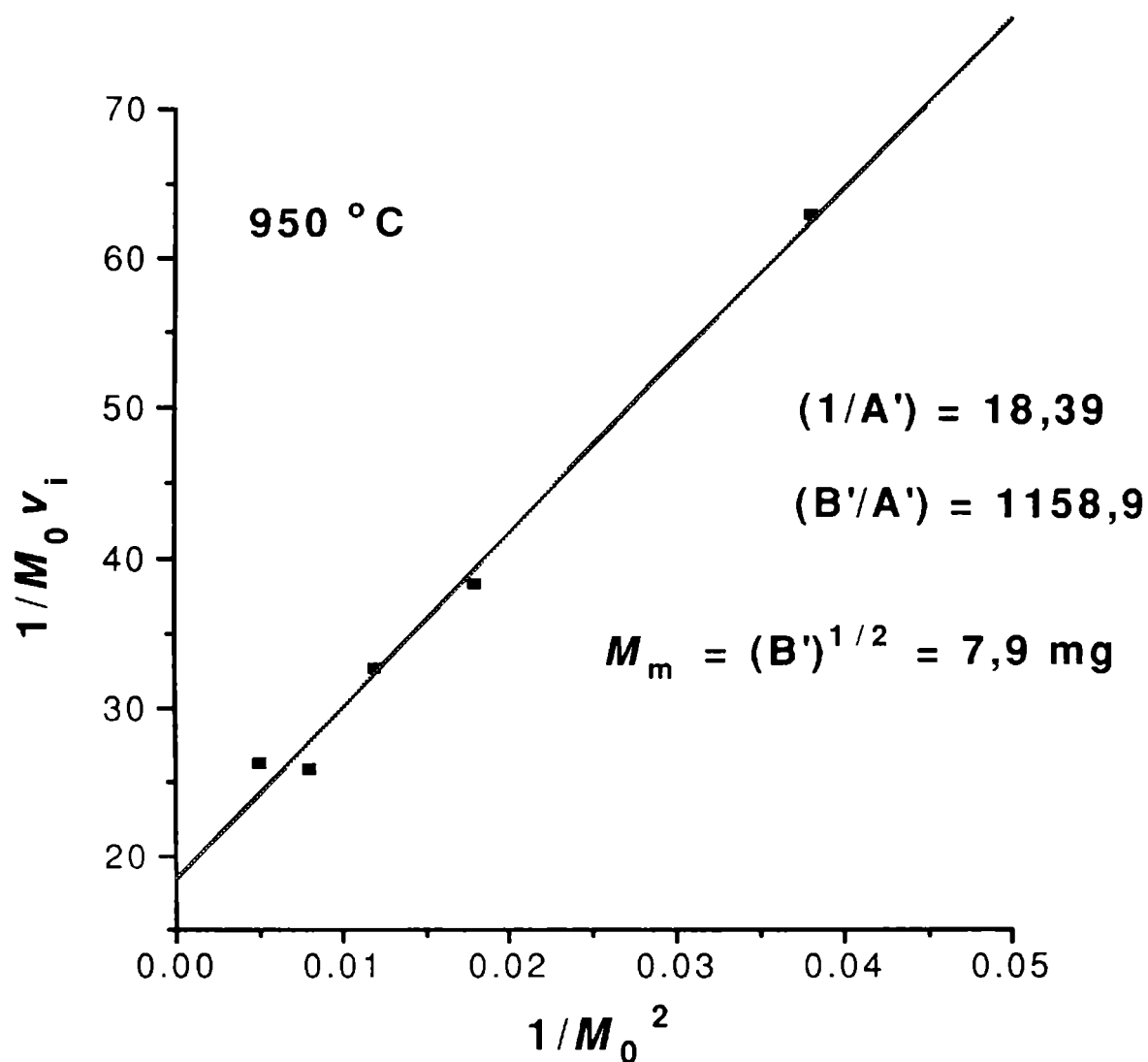


**Figura 5.4a:** ajuste de los datos experimentales, a 770 °C, empleando la ecuación (5.30).



**Figura 5.4b:** ajuste de los datos experimentales, a 850 °C, empleando la ecuación (5.30).

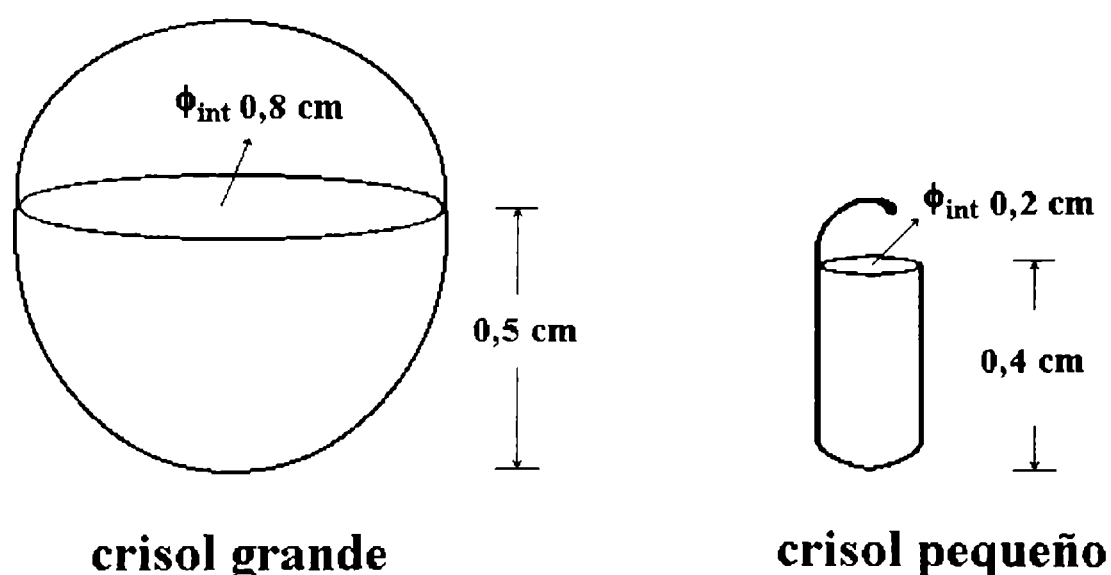




**Figura 5.4c:** ajuste de los datos experimentales, a 950 °C, empleando la ecuación (5.30).

### 5.1.2.3 Incidencia de la geometría de la muestra.

Con el fin de poner de manifiesto el efecto de la geometría de la muestra en los resultados experimentales se realizó una serie de experimentos en un crisol de tamaño menor al que denominaremos "crisol pequeño" para diferenciarlo del crisol que fue empleado para realizar la mayoría de los experimentos y que de ahora en más será el "crisol grande" (Ver foto de la figura 2.3). El crisol pequeño es de geometría cilíndrica y sus dimensiones están representadas en la figura 5.5 en relación a las del crisol grande que, recordemos, posee una geometría semiesférica.

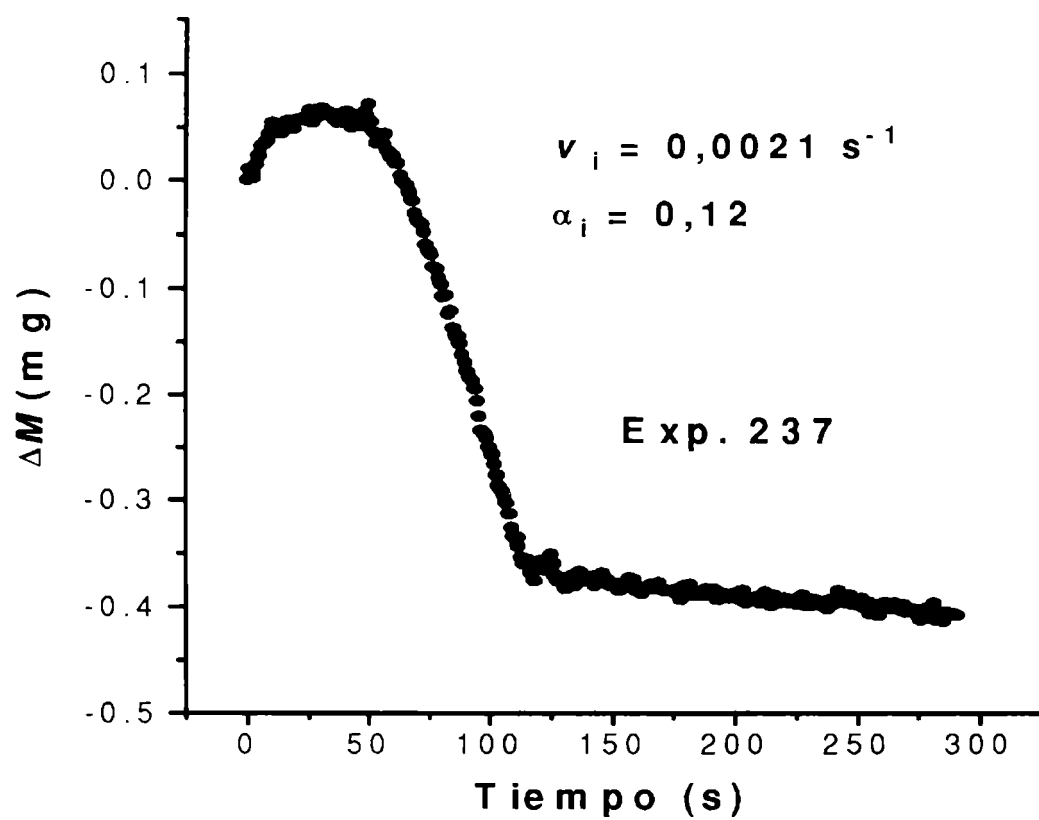


**Figura 5.5:** relación entre las dimensiones y formas de los crisoles grande y pequeño.

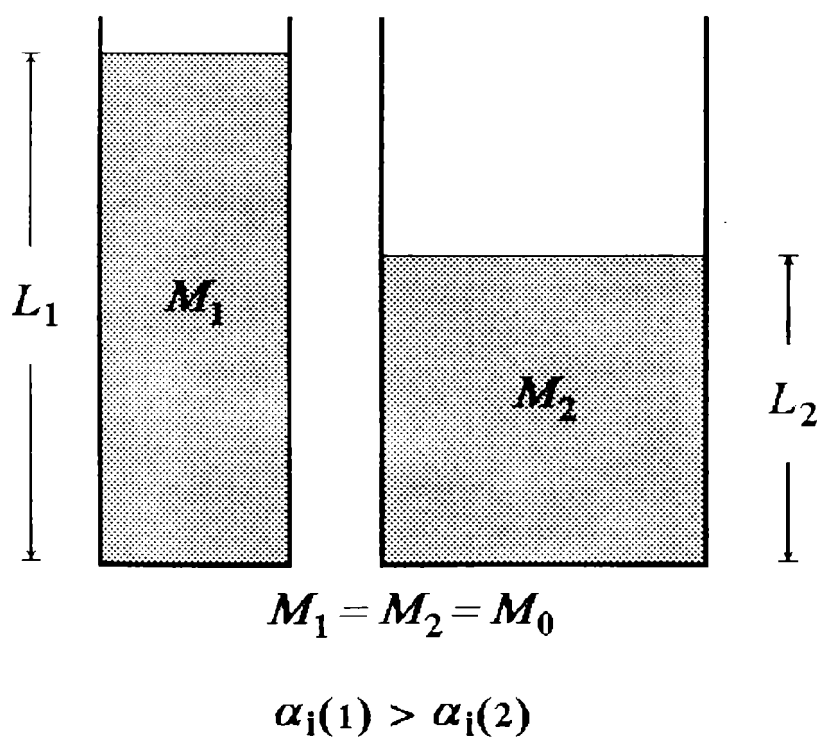
La figura 5.6 muestra una medición termogravimétrica ( $t=0$  coincide con el ingreso del gas  $\text{Cl}_2$ ) realizada en el crisol pequeño de una carbocloración de 3 mg de una muestra de 10 %C y a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (experimento 237) y el resto de las condiciones estándar[nota 1, capítulo 4]. Si comparamos los valores de velocidad ( $v_i = 0,0021\text{ l/s}$ ) y grado de reacción ( $\alpha_i = 0,12$ ) con los valores correspondientes a experimentos realizados en el crisol grande, extrapolados a 3 mg en las figura 5.1a y b ( $\alpha_i \cong 0,04$ ,  $v_i \cong 0,003$ ), observamos que la velocidad es menor y el grado de reacción es muy superior.

El origen de este marcado aumento del grado de reacción de la etapa inicial puede ser explicado en base a que para una determinada masa, en el crisol pequeño la profundidad de sólido  $L$  será mayor que para el crisol grande. Por lo tanto en cada caso el tiempo de residencia del HCl será diferente. Por ejemplo, en la figura 5.7, se representan dos muestras sólidas, 1 y 2, de igual masa ( $M_0$ ) contenidas en recipientes cilíndricos de diferente área de base. La muestra 1 posee una profundidad  $L$  mayor a la correspondiente a la muestra 2. De esta manera, el tiempo de residencia del HCl será mayor para la muestra 1 y, por ende, mayor el grado de reacción de la etapa inicial.

Por otro lado el efecto sobre la velocidad al cambiar de crisol para una misma masa  $M_0$  no se puede establecer a priori. En base lo dicho, cada crisol poseerá su propia curva de velocidad en función de la masa total de muestra debido a una diferente relación entre  $M_0$  y  $L$  (por ejemplo diferente valor de  $\lambda$  para una relación del tipo de la ecuación (5.26)). El análisis deberá ser efectuado en base al comportamiento supuestamente común de velocidad vs. profundidad[nota 3]. Si en la figura 5.7,  $M_0 = 3\text{ mg}$ ,  $L_1$  corresponde al crisol pequeño y  $L_2 (< L_1)$  al crisol grande, existirán tres casos esquematizados en la figura 5.8



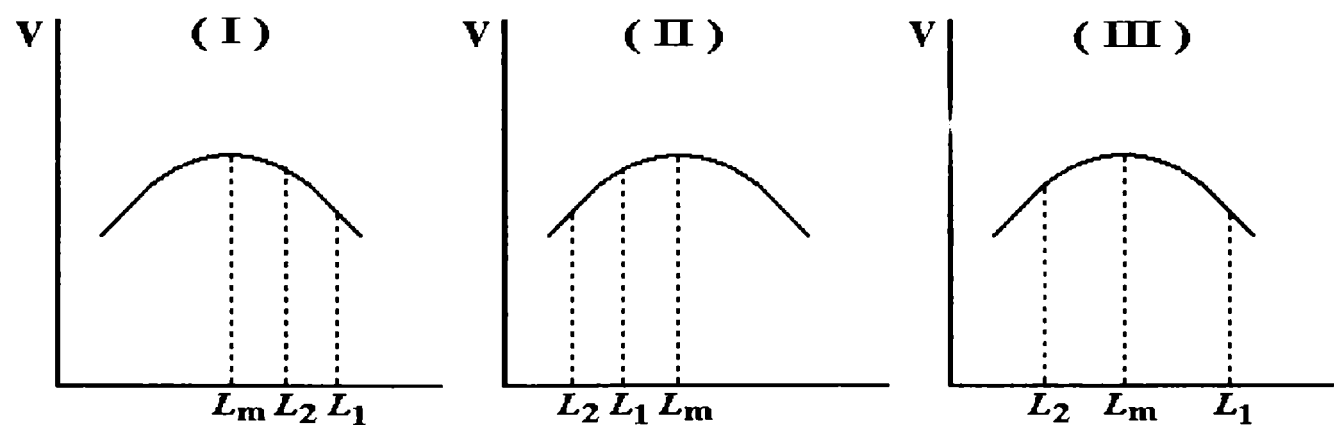
**Figura 5.6:** carbocloración de una muestra de 3 mg, 10 %C, realizada a  $950^\circ$  en el crisol pequeño.



**Figura 5.7:** efecto de la dimensión del crisol sobre la profundidad de sólido  $L$ .

- I) Si  $L_2 > L_m \Rightarrow v_i(1) < v_i(2)$ .
- II) Si  $L_2 < L_m$  y  $L_1 < L_m \Rightarrow v_i(1) > v_i(2)$ .
- III) Si  $L_2 < L_m < L_1 \Rightarrow v_i(1) < v_i(2)$ , o  $v_i(1) > v_i(2)$ , o  $v_i(1) = v_i(2)$ .

En el caso que nos ocupa, sabemos que para  $M_0 = 3 \text{ mg}$ ,  $L_2 < L_m$  (figura 5.1a), por lo que la disminución de la velocidad al pasar de crisol grande al pequeño puede interpretarse en base a la primera posibilidad del caso III (que es la representada en la figura 5.8). Esto sugiere que para el crisol pequeño el valor de  $M_m$  es menor o igual a 3 mg, lo que significa que  $M_m$  es menor que para el crisol grande ( $\sim 8 \text{ mg}$ , Figura 5.1a), lo cual es razonable ya que será menor la masa que se necesitará colocar en el crisol pequeño para alcanzar el mismo valor de  $L_m$ .

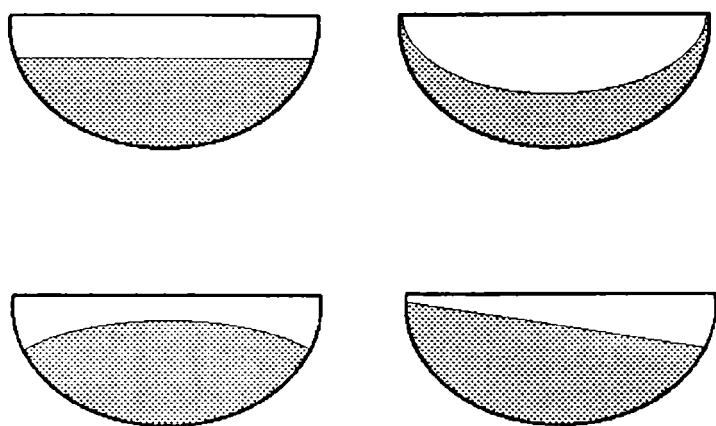


**Figura 5.8:** posibles relaciones entre la profundidad de sólido en el crisol pequeño ( $L_1$ ) y el crisol grande ( $L_2$ ) en relación a la posición del máximo de velocidad ( $L_m$ ), para una misma masa  $M_0$ .

#### 5.1.2.4 La geometría de la muestra y la reproducibilidad de resultados.

A partir de lo anterior, el efecto de la profundidad del sólido sobre  $v_i$  y  $\alpha_i$  debe tenerse en cuenta en la comparación de los resultados. La profundidad de lecho reactivo,  $L$ , la medimos mediante la masa total,  $M_0$  (ecuación (5.26)). Esto es válido para ciertas condiciones geométricas. A su vez si en los experimentos se utilizan crisoles de diferentes formas o dimensiones, los resultados experimentales no son estrictamente comparables[nota 4].

Ahora bien, no obstante a utilizar siempre el mismo crisol, la imposibilidad de reproducir exactamente, para una masa  $M_0$  determinada, la geometría de la muestra sólida puede tener incidencia sobre la reproducibilidad de los resultados. La figura 5.9 esquematiza, de manera exaltada, diversas situaciones para un crisol semiesférico (del tipo del crisol grande). Como consecuencia de las distintas disposiciones, para una misma masa pueden corresponder de manera aleatoria distintas profundidades promedio  $L$ . Teniendo en cuenta el marcado efecto de la profundidad de lecho a masa constante sobre el grado de reacción de la etapa inicial, la imposibilidad de controlar exactamente la disposición de la muestra sólida en el crisol de reacción, podría ser la explicación del carácter aleatorio de la interferencia de la etapa inicial en el estudio de la etapa final (§ 4.2.3.1).



**Figura 5.9:** diferentes formas adoptadas por una misma masa  $M_0$  de muestra sólida en el crisol de reacción.

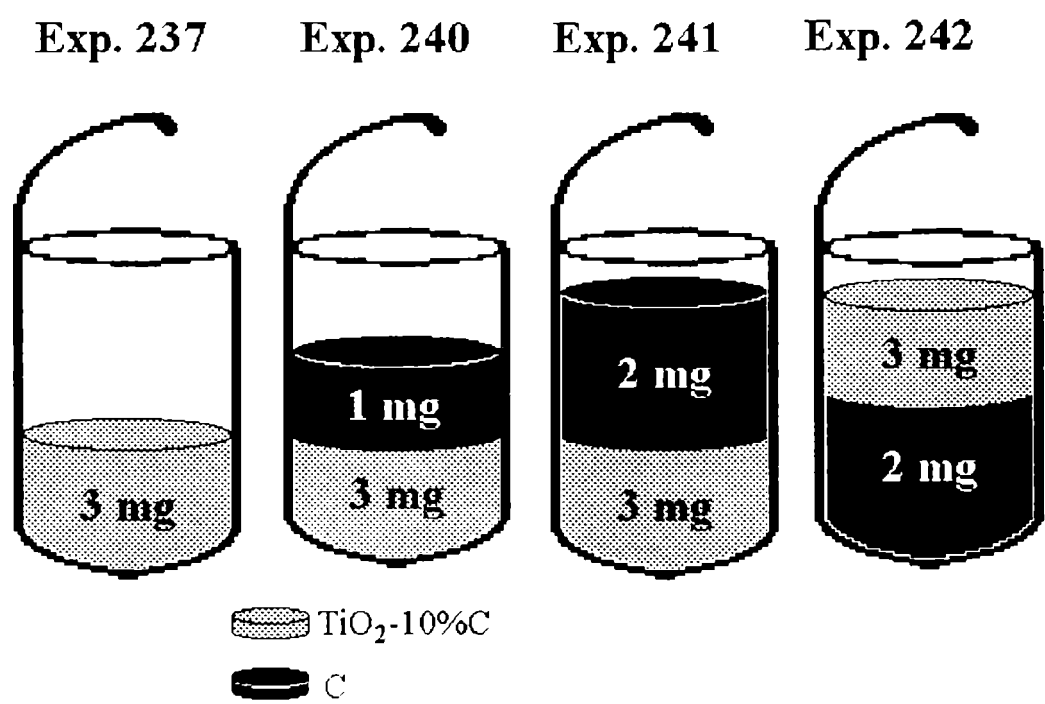
En relación al crisol pequeño, los experimentos son más reproducibles debido a su geometría regular. No obstante, posee la desventaja de su capacidad reducida (4-5 mg) y, en particular para este trabajo, no contribuye a disminuir la resistencia de los procesos de transferencia de masa del reactivo gaseoso en el interior de la muestra sólida, sino todo lo contrario.

**5.1.2.5 Magnitud de los efectos difusionales en la etapa inicial.**

El experimento de carbocloración realizado en el crisol pequeño muestra con mayor evidencia la participación de los fenómenos difusionales en la etapa inicial o rápida de carbocloración. Por este motivo, se decidió realizar en el crisol pequeño una serie de experimentos que permitan realizar algunas precisiones en relación al transporte del reactivo

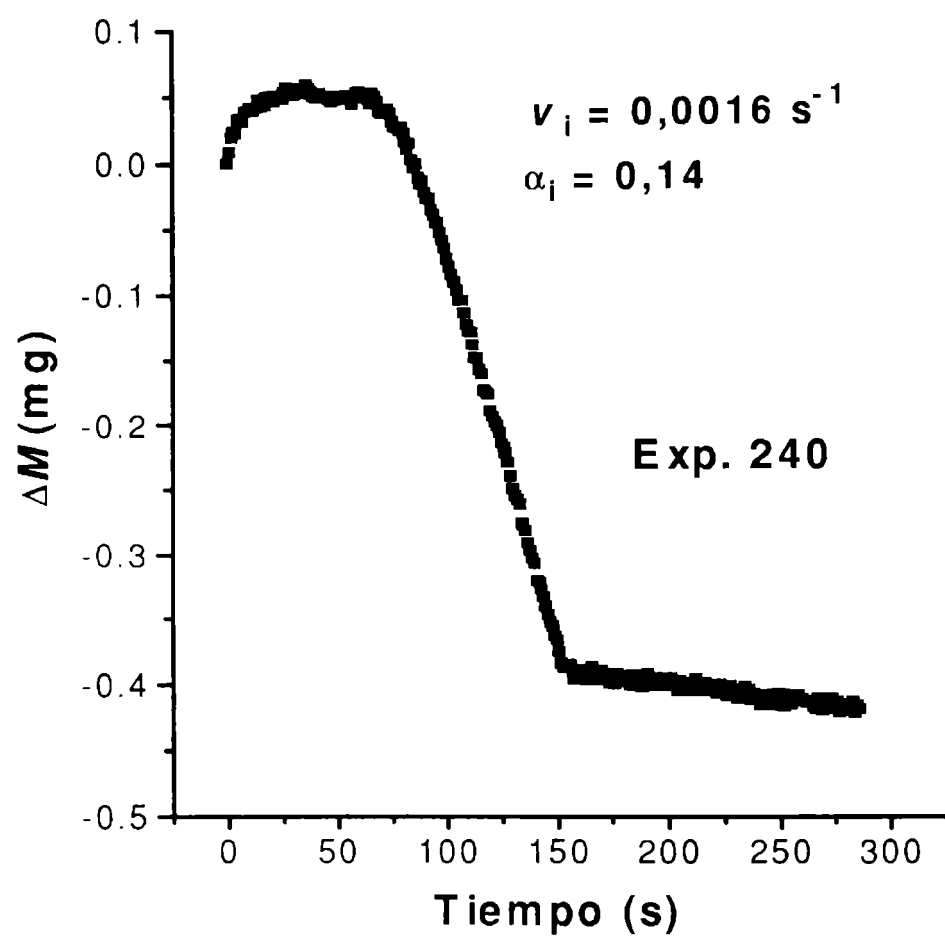
gaseoso en el interior de la muestra sólida. Estos experimentos tienen en común el hecho que en el crisol se colocan dos capas, una de mezcla  $\text{TiO}_2\text{-10\%C}$  y otra de carbono puro.

En la figura 5.10 se representan las diferentes disposiciones y tamaños de capas, mientras que en las figuras 5.11 a 5.13 se muestran los correspondientes registros termogravimétricos durante su cloración a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . En la figura 5.10 se agregó la representación correspondiente al experimento en el que se cloró sólo la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (experimento 237, figura 5.6). Al igual que para el experimento correspondiente a la figura 5.6, el tiempo cero en las figuras 5.11 a 5.13 coincide con el ingreso de  $\text{Cl}_2$  al reactor, por lo que los primeros instantes registran los cambios aparentes de masa debido a los efectos de flujo (ver capítulo 2).

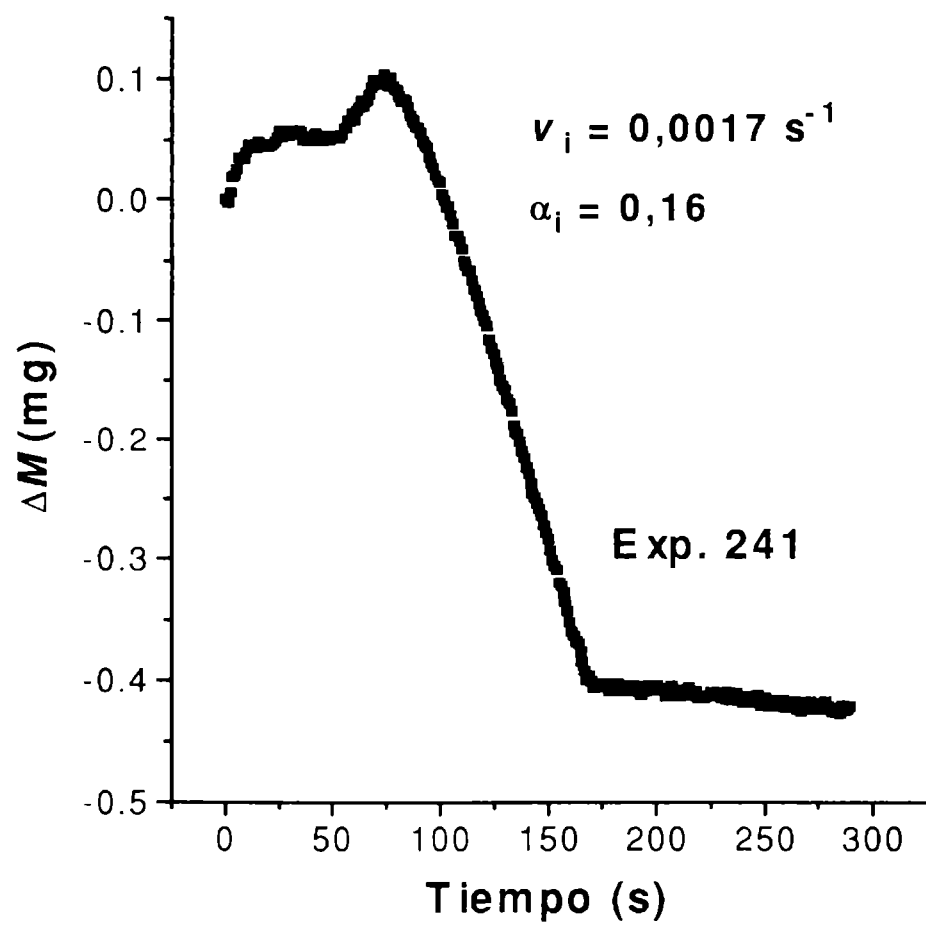


**Figura 5.10:** diferentes disposiciones de capas de carbono y mezcla  $\text{TiO}_2\text{-10\%C}$ , para experimentos realizados en crisol pequeño.

En la figura 5.12 (experimento 241) se observa, un aumento de masa del orden de los 0,05 mg, el cual, por comparación con el experimento 237 (Figura 5.6), se asocia a la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y el carbono de la capa superior. Posterior a dicho máximo, se observa un rápido descenso de masa correspondiente a la reacción de carbocloración. En la figura 5.11 (experimento 240), correspondiente a una disposición de capas similar a la anterior, se observa, previo al descenso de masa asociada a la carbocloración, un máximo de magnitud inferior al de la figura 5.12, lo cual es razonable ya que el espesor de la capa superior de carbono puro es menor. Finalmente, la figura 5.13 (experimento 242) corresponde a una

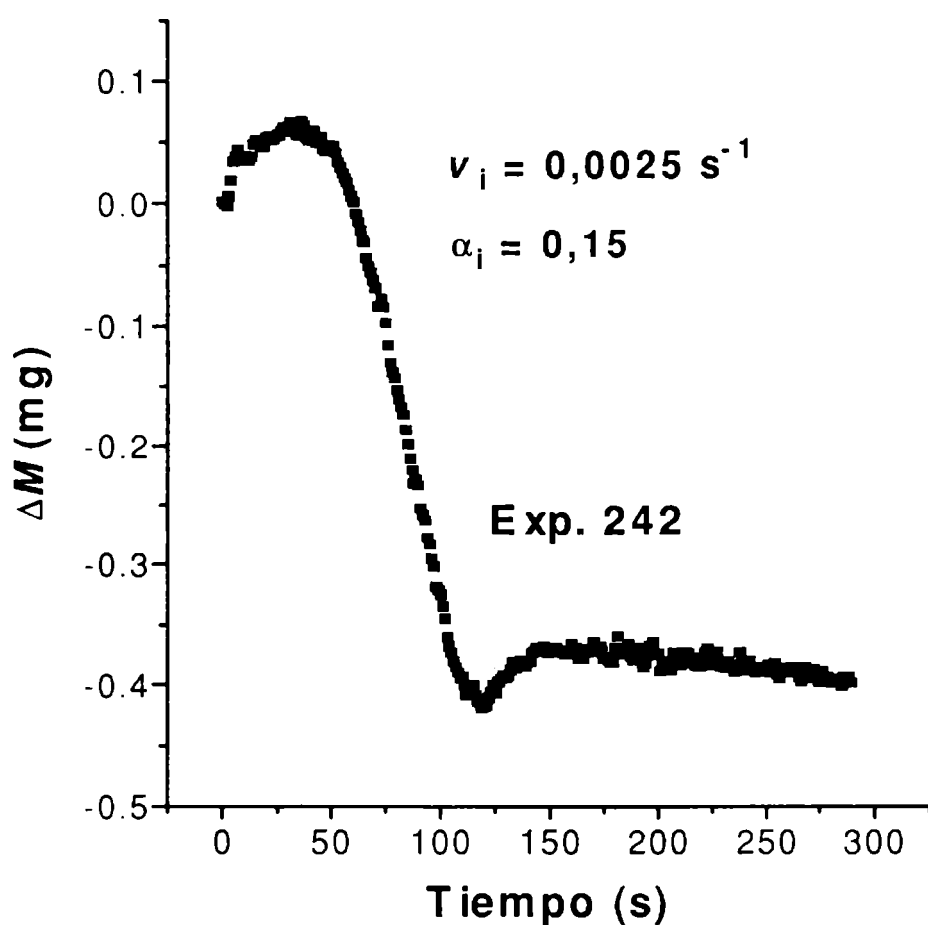


**Figura 5.11:** carbocloración de una muestra de dos capas (carbono y  $TiO_2$ -10%C), realizada a 950 °C en crisol pequeño. Referirse a la figura 5.10 para la disposición particular de las capas.



**Figura 5.12:** carbocloración de una muestra de dos capas (carbono y  $\text{TiO}_2$ -10%C), realizada a  $950^\circ\text{C}$  en crisol pequeño. Referirse a la figura 5.10 para la disposición particular de las capas.

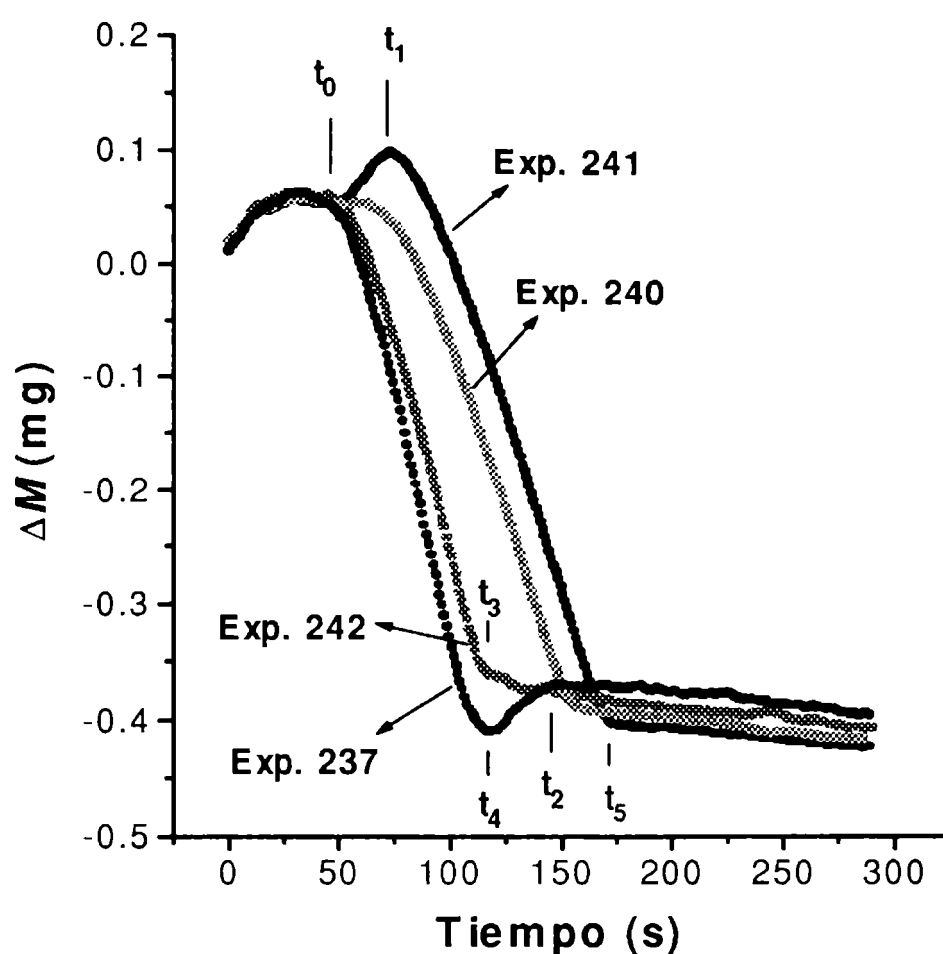




**Figura 5.13:** carbocloración de una muestra de dos capas (carbono y  $\text{TiO}_2$ -10%C), realizada a  $950^\circ\text{C}$  en crisol pequeño. Referirse a la figura 5.10 para la disposición particular de las capas.

disposición de capas invertida respecto del experimento de la figura 5.11. Allí la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y el carbono (capa inferior) se manifiesta en la zona de finalización de la etapa rápida con un máximo de magnitud similar al correspondiente al experimento 241.

Con el fin de efectuar otras comparaciones entre los experimentos realizados en el crisol pequeño, los gráficos de la figura 5.6 y de las figuras 5.11 a 5.13 se colocaron juntos en la figura 5.14 (para facilitar la visualización se realizó para cada curva un promedio de puntos). En esta última figura se observa que, para todos los experimentos, al tiempo indicado como  $t_0$  se produce el inicio de la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y la muestra sólida. Para  $t = t_0$  el  $\text{Cl}_2$  se encuentra con la mezcla  $\text{TiO}_2$ -C para los experimentos 237 y 242, y con carbono puro para los experimentos 240 y 241. La comparación en la figura 5.14 de las curvas de los experimentos 241 y 242 correspondientes al mismo espesor de capa de carbono puro, superior e inferior respectivamente, indica que en estos casos la interacción  $\text{Cl}_2$ -C(puro) no es

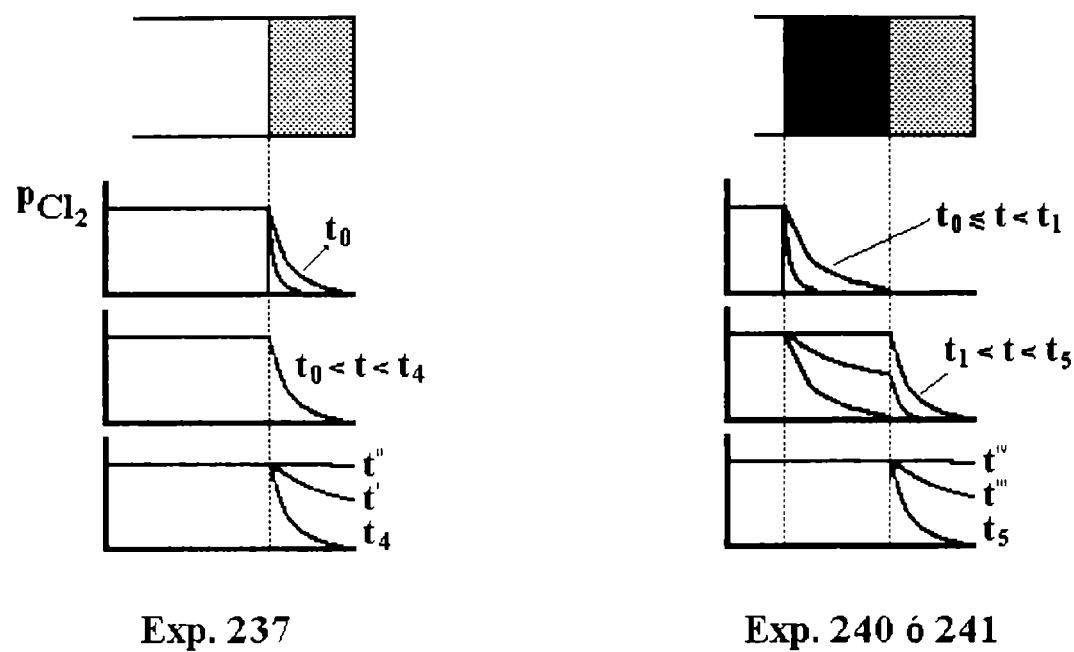


**Figura 5.14:** curvas correspondientes a todos los experimentos realizados en el crisol pequeño (ver figura 5.10).

simultánea a la carbocloración<sup>[nota 5]</sup>. Si así fuera, los dos máximos asociados a la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C}$ , que aparecen a  $t_1$  y  $t_2$ , deberían ubicarse a tiempos iguales. Podemos imaginar que para el experimento 241 ocurre primero la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  y luego la carbocloración y que para el experimento 242 primero toma lugar la carbocloración y posteriormente la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$ . Esto es coherente con la magnitud similar de ambos máximos, lo cual puede deberse, para la misma cantidad de carbono puro, a que la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  ocurre sin la superposición de ningún otro fenómeno que involucre cambio de masa. En particular, para el experimento 242, al cabo de  $t_2$  la reacción continúa con la misma velocidad que en el experimento 237, es decir a la velocidad de la etapa lenta, lo cual indica que la ganancia de masa debido a la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  no varía en el tiempo. Trasladado este razonamiento al experimento 241, significa que a partir de  $t = t_1$  la ganancia de masa por la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  alcanza su valor máximo y luego comienza a transcurrir la carbocloración a través de la etapa inicial o rápida. Otra observación a favor de este argumento es que no sólo la magnitud de los máximos de los experimentos 241 y 242 son similares, sino que también el

tiempo al cual se alcanza cada máximo ( $t_1 - t_0$  y  $t_2 - t_3$  respectivamente) tambien son similares, lo cual muestra que la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  en los dos casos opera como un fenómeno "aislado" del resto de los procesos.

Con la ayuda de los esquemas de la figura 5.15 interpretaremos las curvas termogravimétricas de la figura 5.14 de la siguiente manera:



**Figura 5.15:** interpretación de los experimentos realizados en el crisol pequeño en base a los posibles perfiles de presión parcial de  $\text{Cl}_2$ .

Para el experimento 237, al cabo de un estado transitorio se alcanza a  $t = t_0$  un estado estacionario debido a un equilibrio entre el  $\text{Cl}_2$  que ingresa a la muestra y el consumido por la reacción química (§ 4.3.1). Este estado está caracterizado por un gradiente de presión parcial de cloro constante que dura hasta  $t = t_4$ , tiempo a partir del cual, debido a la finalización de la reacción (etapa inicial), un nuevo estado transitorio tiende a igualar la presión a través de todo el sólido a medida que el tiempo tiende a  $t''$ . Para tiempos mayores que  $t''$  la reacción transcurre a través de la etapa final o lenta.

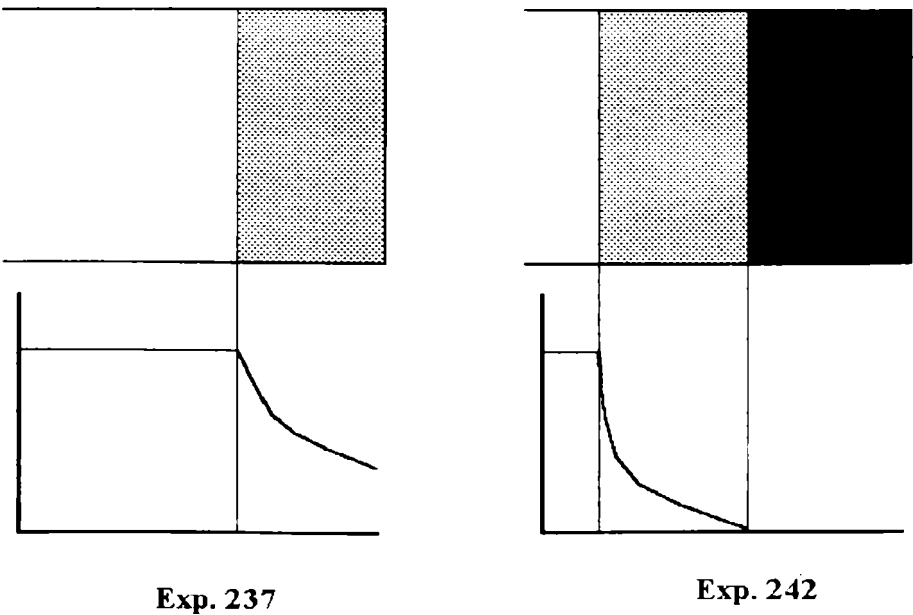
Para el experimento 241 la descripción es similar. Para tiempos mayores que  $t_0$  la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  se caracteriza por un estado estacionario que se mantiene hasta  $t = t_1$ . Una vez finalizada dicha interacción (por ejemplo una vez que se agotan los hidrógenos quimienlazados al carbono), transcurre un transitorio que permite que la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  en la interfase carbono(puro)-mezcla alcance un valor suficiente para generar el gradiente que

caracterizará el estado estacionario de reacción hasta  $t = t_s$ . Para tiempos mayores a  $t_s$  el comportamiento es idéntico a lo descrito para el experimento 237.

La descripción del experimento 242 es similar a la realizada para el experimento 241, salvo que el segundo transitorio opera entre la finalización de la carbocloración y el inicio de la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$ .

Para los experimentos 240 y 241, el agregado de la capa superior de carbono es equivalente a aumentar la profundidad de lecho a masa de sólido reactivo constante. Esto aumenta el tiempo de residencia del  $\text{HCl}$  en la capa (inferior) de sólido reactivo ya que dicho gas atraviesa más lentamente la interfase sólido reactivo-carbono, que la interfase sólido reactivo-gas. Esto explica que para los experimentos 240 y 241, en relación al experimento 237, los grados de reacción de la etapa inicial son mayores y las velocidades son menores. Esto último confirma la hipótesis  $M_m < 3 \text{ mg}$  para el crisol pequeño, aunque también la capa superior de carbono puede contribuir a disminuir la difusión de  $\text{Cl}_2$  hacia el interior de sólido lo cual acentúa las condiciones de control por entrada de  $\text{Cl}_2$  asociadas con las masas superiores a  $M_m$  (ecuaciones (5.21)).

La velocidad de carbocloración para el experimento 242 es mayor que para los experimentos 237 o 241. Una posible causa, representada en la figura 5.16, sería que en el caso de haber carbono en la parte inferior, el gradiente de presión parcial de  $\text{Cl}_2$  en la mezcla de reacción sea mayor debido a una contribución al consumo del gas por parte del carbono, por lo que la velocidad de difusión interna, y por ende la de reacción (controlada por difusión) será mayor.



**Figura 5.16:** posible efecto de una capa inferior de carbono puro sobre el perfil de presión parcial de  $\text{Cl}_2$ .

El comportamiento exhibido por el experimento 242 para tiempos mayores que  $t_2$  permite realizar una interpretación adicional. Como ya hemos mencionado, una vez alcanzada la ganancia de masa máxima debida a la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y la capa inferior de carbono, la reacción continúa con la velocidad de la etapa lenta (Fig. 5.14). Esto significa que el HCl formado en la interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$ , el cual difunde al exterior a través de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , no contribuye a restablecer una etapa rápida. Esto podría significar una confirmación del requerimiento propuesto de elevada presión (§ 1.2.3) para la participación del HCl como intermediario de reacción, ya que no es posible lograr que el HCl alcance presiones elevadas por difusión hacia el sistema de reacción, en relación a las que puede alcanzar al generarse en volúmenes reducidos *in situ* por interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y el carbono de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-C}$ .

Finalmente, para completar la descripción hecha acerca de los experimentos realizados en el crisol pequeño, podemos realizar una estimación del coeficiente de difusión efectivo de  $\text{Cl}_2$  en el interior de la muestra sólida y, a partir de él, evaluar la duración de los transitorios:

La velocidad de carbocloración para el experimento 237 es

$$v_i = \frac{d\alpha}{dt} = 0,0021 \text{ s}^{-1}$$

la masa total de mezcla  $\text{TiO}_2\text{-10\%C}$  es  $M_0 = 3,0 \text{ mg}$ , por lo tanto la masa de  $\text{TiO}_2$  es  $m_0 = 0,9 \times 3 = 2,7 \text{ mg}$ . Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción (ecuación (4.2)) y la molécula-gramo de  $\text{TiO}_2$  (80 g), la velocidad, expresada en moles de  $\text{Cl}_2$  por segundo será

$$v(\text{mol Cl}_2 / \text{s}) = \frac{2,7 \times 0,0021 \times 2}{80 \times 10^3} = 1,4 \times 10^{-7}$$

por lo que el flujo de  $\text{Cl}_2$  que atraviesa la interfase gas-sólido es

$$\varphi = \frac{1,4 \times 10^{-7}}{\pi r^2} = \frac{1,4 \times 10^{-7}}{0,031} = 4,5 \times 10^{-6} \frac{\text{mol Cl}_2}{\text{Cm}^2 \text{ s}}$$

en donde  $r = 0,1 \text{ cm}$  es el radio de la boca de entrada del crisol.

En condiciones de estado estacionario, el flujo  $\varphi$  es igual al flujo de difusión interna, es decir

$$\varphi = -\frac{D_{ef}}{RT} \frac{dp}{dz} \cong \frac{D_{ef}}{RT} \frac{p_{ext}}{L}$$

de donde, estimando  $L = 0,1$  cm y recordando que  $p_{\text{ext}} = 0,35$  atm (266 torr. § 4.2.1),

$$D_{ef} = 0,13 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Para estimar la duración de los transitorios como los representados en la figura 5.15 emplearemos una expresión similar a la ecuación (5.12), pero con diferentes condiciones de contorno. En este caso hay que emplear una expresión que describa la penetración del  $\text{Cl}_2$  en el interior del sólido. Una aproximación para dicha expresión es<sup>[4]</sup>

$$\frac{\bar{p}}{p_{\text{ext}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D_{ef} t}{16L^2}\right] \quad (5.31)$$

a partir de la cual se calcula que el tiempo necesario para que la presión media en el interior alcance el 90 % del valor de la presión externa es 1 s. Por lo tanto, podemos considerar que los estados estacionarios se alcanzan muy rápidamente. Esto justificaría la descripción realizada en la que los fenómenos de interacción  $\text{Cl}_2\text{-C(puro)}$  y carbocloración eran independientes y una vez finalizado uno comenzaba el otro.

Queda clara la fuerte influencia de los fenómenos de transferencia de masa del gas en el interior del sólido, fenómeno al que hay que recurrir para realizar la descripción de la evolución de la carbocloración a través de la etapa inicial o rápida.

### 5.1.3 Reactividad y temperatura.

Si volvemos a las figuras 5.1a y b observamos, como ya hemos destacado, un tercer comportamiento, en principio, no esperado. Por un lado, la velocidad de la etapa inicial o rápida es, sobre todo a masas inferiores a  $M_m$ , mayor a menor temperatura. Por otro lado, a medida que la temperatura disminuye, el grado de reacción alcanzado por la etapa inicial es mayor. Es decir, el sistema exhibe *mayor reactividad a menor temperatura*.

Dado el procedimiento experimental (§ 2.1.1.4) adoptado para realizar las mediciones (se lleva a la temperatura de trabajo en 30-50 min, y se mantiene a dicha temperatura durante

60 min previo a la medición), una posible explicación reside en suponer que durante el tratamiento térmico previo, el sólido sufre alguna modificación que disminuya su reactividad, siendo mayor dicha modificación a mayor temperatura. Para confirmar esta hipótesis se estudió el efecto del cambio del tratamiento térmico previo estándar sobre la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial o rápida, el cual se presenta a continuación.

#### 5.1.3.1 Efecto del tratamiento térmico previo.

Se realizaron dos experimentos de carbocloración de mezclas de 10 %C a 775 °C y 850 °C, pero en ambos casos la muestra fue previamente puesta durante una hora a 950 °C y luego llevada a la temperatura de trabajo. Los registros termogravimétricos durante la reacción se muestran en las figuras 5.17 y 5.18, en las que también se agregaron, para comparar, los correspondientes a experimentos realizados con el procedimiento estándar. Los datos de velocidad y grado de reacción se consignan en la tabla 5.2.

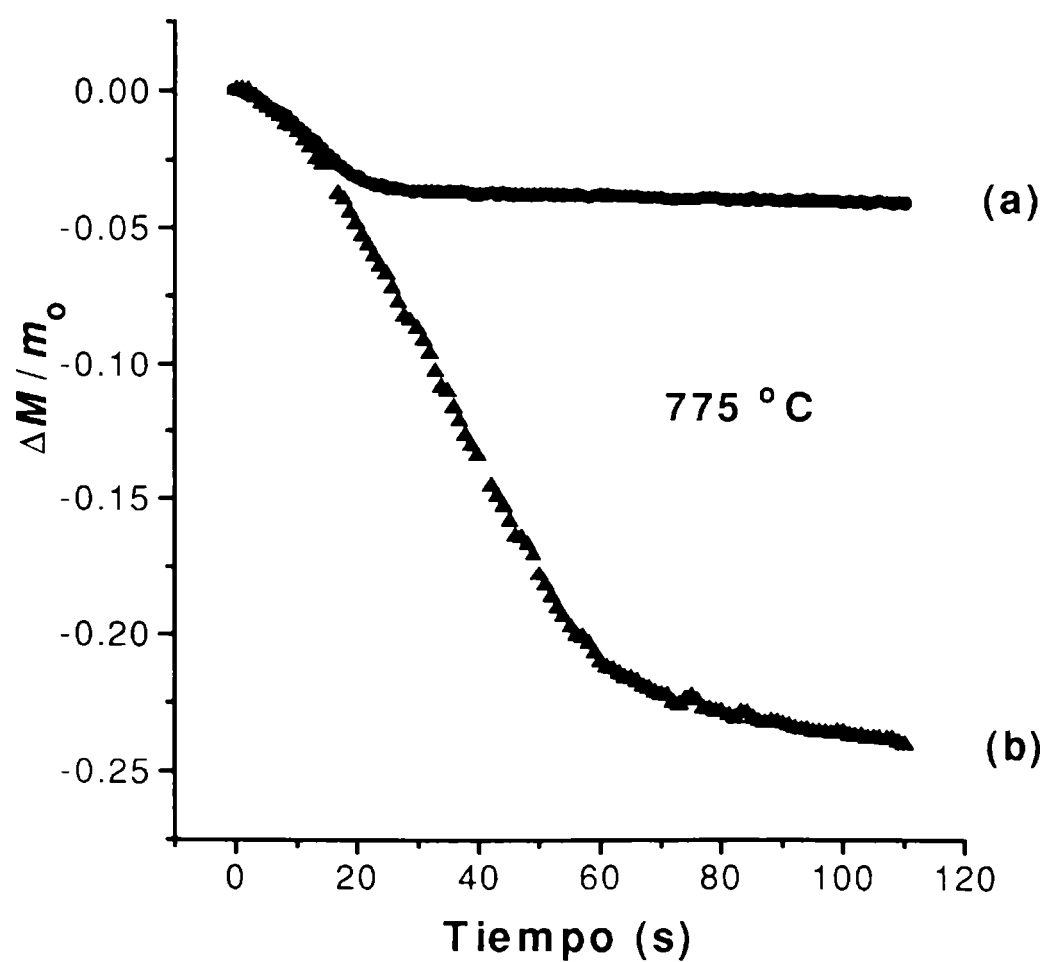
En ambos casos se observa que luego de un tratamiento previo a una temperatura mayor, tanto la velocidad como el grado de reacción de la etapa inicial son menores en relación al experimento realizado de manera estándar, siendo esto más notable a 775 °C. A su vez, si comparamos los experimentos realizados con el procedimiento no estándar descrito, observamos (Figura 5.19) que *se invierte el comportamiento anómalo* de reactividad en función de la temperatura. En la figura 5.19 (ver también tabla 5.2) se advierte que la velocidad y grado de reacción de la etapa inicial aumentan con la temperatura.

Los experimentos realizados confirman el hecho que un tratamiento térmico previo a diferentes temperaturas provoca sobre la muestra un efecto que altera su reactividad. A mayor temperatura, de dicho tratamiento, mayor es la pérdida de reactividad.

Dicho cambio no es de tipo morfológico ya que según vimos en el capítulo 3 un tratamiento a 950 °C en Ar durante 4 hs no provoca ninguna alteración visible al SEM. Como veremos, una modificación posible y dependiente del tratamiento térmico es el contenido de oxhidrilos (OH).

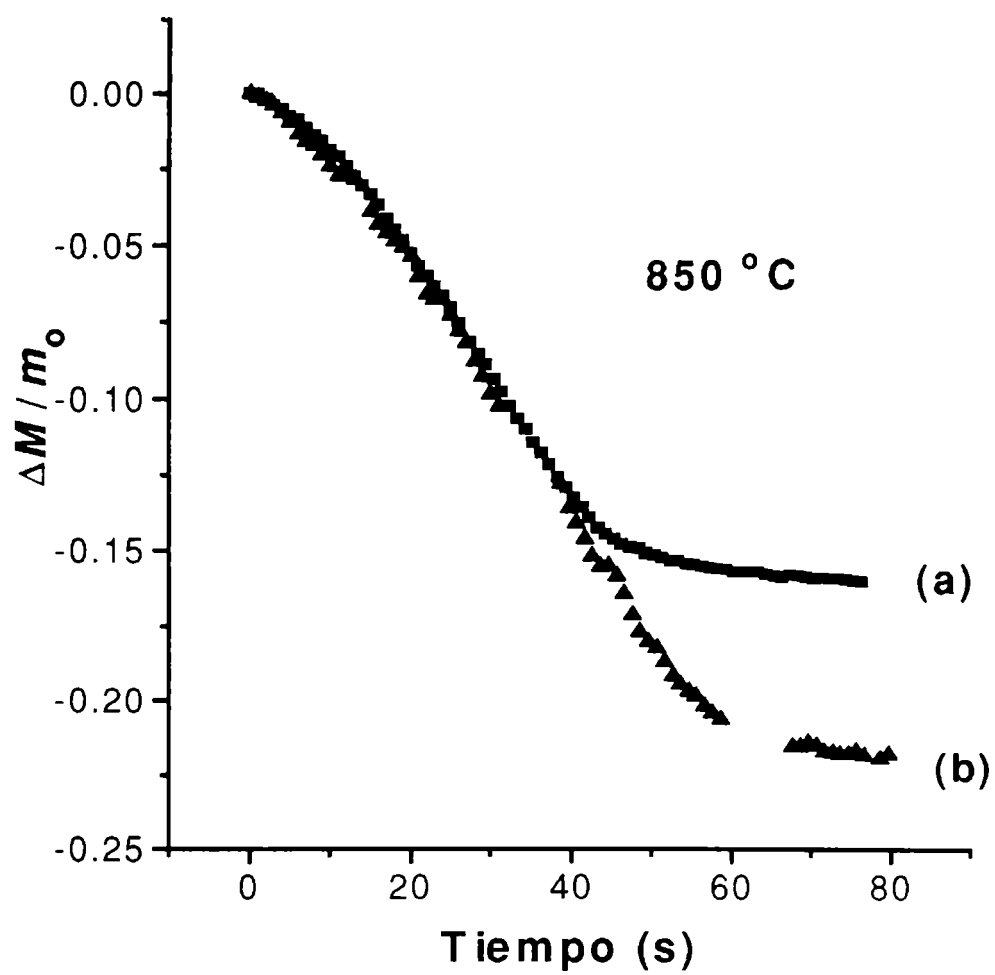
**Tabla 5.2:** velocidad y grado de reacción de la etapa inicial para diferentes tratamientos térmicos previos

Temperatura, $T$ (°C)	tiempo para alcanzar $T$ (min)	tiempo a $T$ (min)	velocidad, $v_i$ (1/s)	grado de reacción, $\alpha_i$	masa total, $M_0$ (mg)	Experi- mento N°
775	50	60	0,0033	0,18	10,0	195
850	60	55	0,0031	0,16	10,7	173
950	50	60				
775	15	10	0,0014	0,03	10,0	212
950	50	60				
850	12	8	0,0029	0,12	10,1	211

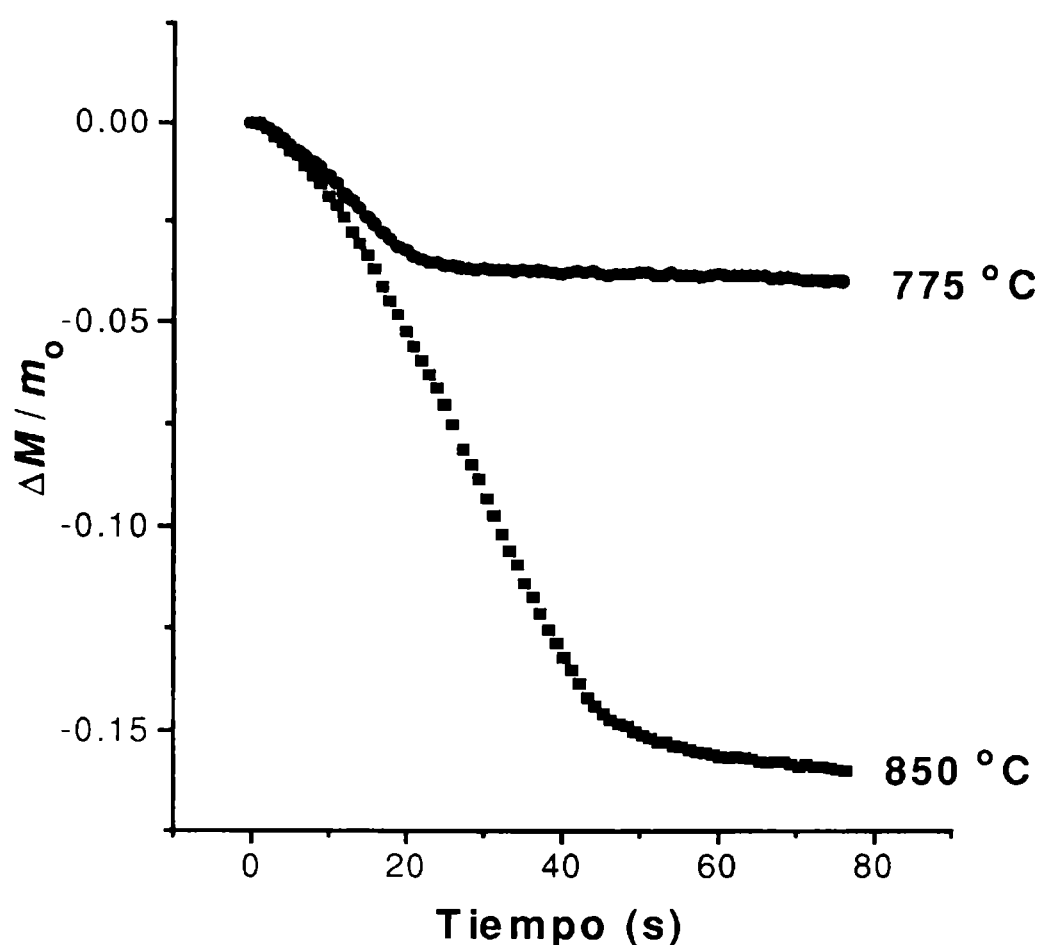


**Figura 5.17:** efecto de un tratamiento térmico a 950°C, previo a una carbocloración realizada a 775 °C (b) en relación a la carbocloración a 775 °C realizada con el procedimiento estándar (a).





**Figura 5.18:** efecto de un tratamiento térmico a 950°C, previo a una carbocloración realizada a 850 °C (b) en relación a la carbocloración a 850 °C realizada con el procedimiento estándar (a).



**Figura 5.19:** comparación de carbocloraciones realizadas a dos temperaturas luego de un tratamiento térmico a 950°C (curvas (b) de las figuras 5.17 y 5.18).

### 5.1.3.2 El contenido de OH.

Diversos óxidos, entre ellos el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , suelen contener oxhidrilos (OH) superficiales y estructurales<sup>[5, 6, 7]</sup>. Se han realizado diversos estudios tendientes a caracterizar las superficies de muestras de rutilo<sup>[8, 9, 10, 11, 12, 13]</sup> y anatasa<sup>[11, 12, 13]</sup> dada la importancia de dichas características en las propiedades fotocatalizadoras del  $\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup>. La mayoría de estos estudios emplean la técnica de espectrometría infrarroja (IR) para evidenciar la presencia de OH. Tomaremos como base para realizar una breve reseña el trabajo de Primet *et al*<sup>[12]</sup>.

La bandas de estiramiento IR debidas a OH características de anatasa y rutilo, luego de evacuación a 200 °C, se presentan en la tabla 5.3. En esta tabla también figuran las temperaturas a las que cada banda desaparece y la correspondiente banda debida a OD (deuteriohidrilo).

Cada una de las bandas de la tabla 5.3 son asignadas a diferentes tipos de OH superficiales (también OD). Se cree que estas superficies son planos de clivaje ((110) para rutilo y (001) para anatasa) y el tipo de OH estaría asociado a la existencia de distintos entornos, los cuales están originados en características propias de cada fase o, para cada una de las fases, del grado de hidroxilación.

**Tabla 5.3:** bandas IR (estiramiento) correspondientes a OH, OD y temperaturas de desaparición de OH<sup>[12]</sup>

	Anatasa		Rutilo		
v(OH), cm <sup>-1</sup>	3715	3665	3685	3655	3410
T, °C	400	350	400	350	200-250
v(OD), cm <sup>-1</sup>	2740	2705	2720	2695	2515

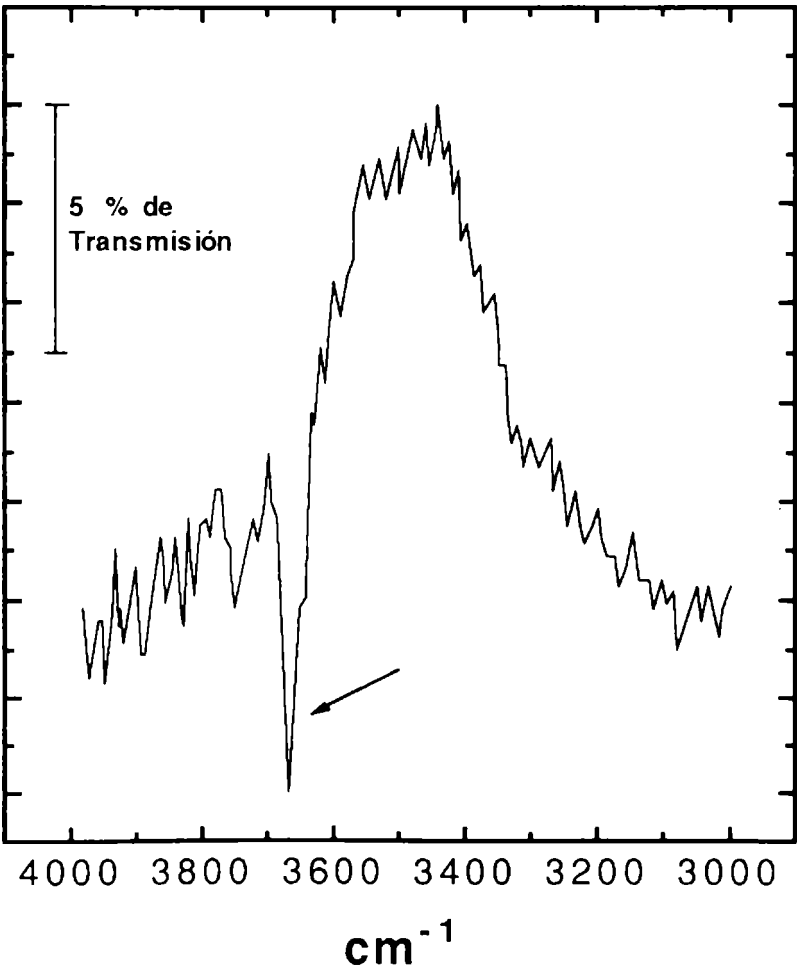
Dependiendo del grado de hidroxilación, los OH que ocupan las posiciones características sobre los planos mencionados, pueden tener dos configuraciones. Una en las que ocupan sitios adyacentes y otra en la que los OH están aislados. Se supone que los grupos OH responsables de las bandas a 3715 Cm<sup>-1</sup> (anatasa) y 3685 Cm<sup>-1</sup> (rutilo) son aislados, mientras que las bandas a 3665 cm<sup>-1</sup> (anatasa) o 3655 y 3410 cm<sup>-1</sup> (rutilo) corresponden a grupos OH adyacentes. En este último caso los OH se hallan unidos por enlaces "puente de hidrógeno". Estas asignaciones están basadas, por un lado en que las vibraciones de estiramiento situadas en el espectro por encima de 3700 cm<sup>-1</sup> son generalmente asignadas a OH "libres" en el caso de óxidos metálicos de elevada área superficial. Por otro lado, las bandas de mayor frecuencia desaparecen a mayor temperatura que aquellas correspondientes a baja frecuencia. Si se asigna la desaparición de una banda con la eliminación de grupos OH en forma de H<sub>2</sub>O, es lógico suponer que los OH adyacentes se eliminan más fácilmente, por lo que las bandas de baja frecuencia deberían corresponder a la configuración adyacente. La diferencia en frecuencia para las bandas de OH aislados entre anatasa y rutilo se interpreta en base a que la distancia O(red)---OH es menor para anatasa que para rutilo, lo cual permite, en el primer caso, una mayor polarización del enlace OH que, a su vez, se traduce como un aumento en la constante de fuerza.

La diferente posición de las bandas correspondientes a OH adyacentes para cada una de las fases se adjudica a la diferencia de distancias OH---OH. En particular en rutilo existen dos posibles distancias para el puente de hidrógeno, de aquí que las bandas asociadas a OH adyacentes en esta fase sean dos.

Una muestra hidroxilada puesta en contacto con vapor de D<sub>2</sub>O intercambia OH por OD, de manera que las bandas OH de la tabla 5.3 son reemplazadas por las correspondientes

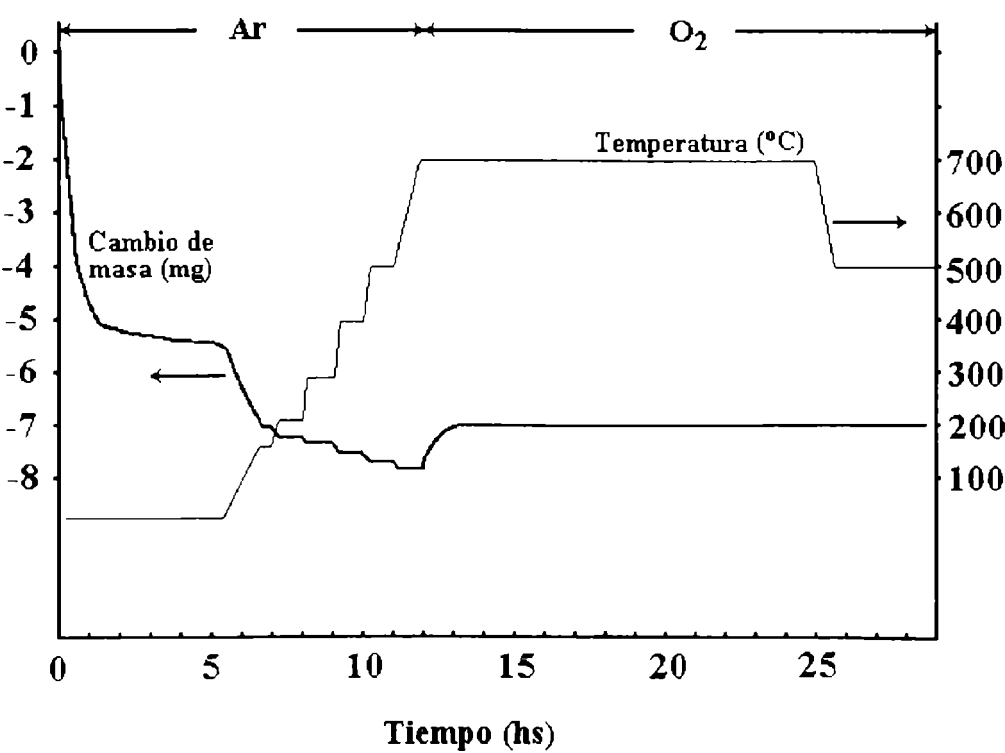
para OD. Cuando el intercambio es fácil y total, se interpreta que los OH ocupaban posiciones superficiales.

Con el fin de verificar la presencia de OH en el  $\text{TiO}_2$  utilizado en el presente trabajo se realizó una medición empleando la técnica de espectroscopía IR<sup>[nota 6]</sup>. La figura 5.20 muestra un espectro IR en la zona  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) original, previa evacuación *in situ* a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Allí se puede observar una banda a  $3666\text{ cm}^{-1}$  la que, siguiendo a Primet *et al*<sup>[12]</sup> se puede asignar a OH adyacentes. No está claro por qué puedan permanecer luego del tratamiento a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , más aún teniendo en cuenta que dichos OH (adyacentes) deberían eliminarse más fácilmente. Está claro que se necesitaría más trabajo en esta área como para establecer algunas precisiones. Por ejemplo, tal como se mencionó, el intercambio isotópico podría verificar si estos OH difíciles de eliminar no ocupan posiciones superficiales. No obstante, estos resultados preliminares al menos permiten decir que, incluso a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $\text{TiO}_2$  empleado en el presente trabajo posee un contenido apreciable de OH.



**Figura 5.20:** espectro infrarrojo correspondiente a  $\text{TiO}_2$  original, en la zona de aparición de bandas de estiramiento de OH. El pico señalado está ubicado a  $3666\text{ cm}^{-1}$  y se asigna a uno tipo de OH característico de la anatasa.

Para verificar la evolución de los OH presentes en el  $\text{TiO}_2$  se realizó un experimento termogravimétrico<sup>[nota 7]</sup>, en la que  $\text{TiO}_2$  original es calentado en diferentes atmósferas. Dicho experimento está esquematizado en la figura 5.21 y en la misma podemos observar una rápida disminución de masa a temperatura ambiente y en atmósfera de Ar que finalmente tiende a suavizarse. Esto se asocia con pérdida de agua adsorbida. A partir de ese instante, y continuando en atmósfera de Ar, se realizan sucesivos calentamientos, a cada uno de los cuales le corresponden pérdidas de masa con estados de equilibrio que se alcanzan rápidamente. Luego del calentamiento a 207 °C, se supone que la pérdida de masa total corresponde a agua, físicamente adsorbida (temperaturas iniciales) y químicamente adsorbida (temperaturas finales). A partir de esta temperatura las pérdidas de masa debida a calentamientos posteriores deben corresponder a la eliminación de los OH. El comportamiento es similar al anterior ya que hasta los 700 °C a cada elevación de temperatura le corresponde una disminución de masa definida por sucesivos estados de equilibrio. La introducción de  $\text{O}_2$  a 700 °C provoca un aumento de masa que alcanza un valor máximo en unas horas y se adjudica al reemplazo de los lugares vacantes dejados por los OH por oxígeno situación que se mantiene estable incluso al descender la temperatura hasta 500 °C. Debido a que un calentamiento de  $\text{TiO}_2$  en Ar a 950 durante 4 h (§ 3.4.2.3) no produjo alteración de la coloración de la muestra, hemos supuesto que la disminución de la masa de la figura 5.21 correspondiente a los tratamientos térmicos en Ar no involucra una pérdida de oxígeno de la red.



**Figura 5.21:** determinación termogravimétrica efectuada sobre 0,991 g de  $\text{TiO}_2$  original para tratamientos en diferentes atmósferas y temperaturas.

Por lo tanto podemos establecer que por encima de 207 °C un aumento de la temperatura provoca la eliminación de OH, la cual es mayor a mayor temperatura. Además los OH retenidos a 500 °C (figura 5.20) pueden ser eliminados por calentamiento a mayor temperatura.

A partir de la figura 5.21 podemos estimar la cantidad de OH eliminados entre 207 y 700 °C. El cambio de masa entre estas temperaturas es 0,63 mg, lo cual es equivalente a  $3,7 \times 10^{-5}$  mol de OH. En base a la masa total a 207 °C (0,991 g) el área externa es (capítulo 3)  $0,991 \times 9,4 \text{ m}^2/\text{g} = 9,3 \text{ m}^2$ . Si todos los OH fueran superficiales, la cantidad eliminada hasta los 700 °C corresponderían a  $2,4 \text{ OH}/\text{nm}^2$ , valor que es inferior a el máximo valor ( $12\text{-}14 \text{ OH}/\text{nm}^2$ ) para una superficie de  $\text{TiO}_2$  totalmente hidroxilada<sup>[15]</sup>. Por lo tanto, teniendo en cuenta que a mayores temperaturas podría haber mayor eliminación de OH, es evidente que el  $\text{TiO}_2$  posee un alto grado de hidroxilación superficial, no obstante aún queda sin saber el motivo por el cual una fracción de estos OH pueda quedar fuertemente enlazada, incluso a temperaturas superiores a 500 °C.

### 5.1.3.3 El contenido de OH y la reactividad.

El efecto del contenido de OH superficiales sobre la reactividad a la cloración con fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) ha sido estudiado para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[16]</sup>. A temperaturas para las que la reacción transcurre bajo control químico ( $\sim 400$  °C) muestras con mayor contenido en OH mostrarán una velocidad inicial de cloración mayor. La interpretación realizada por los autores es en base a un doble efecto de los OH. Por un lado, los OH actúan como ácido de Brönsted y, de esta forma, constituyen efectivos aceptores de  $\text{COCl}_2$ . Por otro lado provocan la formación de HCl la que acelera la cloración mediante fosgeno<sup>[17, nota 8]</sup>.

En el caso del  $\text{TiO}_2$  es altamente probable que la reactividad a la carbocloración sea mayor a mayor contenido de OH. La presencia de OH puede contribuir a la formación de HCl por interacción con  $\text{Cl}_2$ . En este sentido, la mayor reactividad se interpretaría en base a la mayor formación de HCl.

De acuerdo con lo anterior, el efecto del tratamiento térmico previo sobre la reactividad del sistema a la carbocloración (§5.1.3.1) puede ser interpretada, en base al contenido de OH. A 775 °C el  $\text{TiO}_2$  posee un contenido en OH mayor que a 850 °C, de aquí que la reactividad del sistema (bajo el procedimiento estándar) sea mayor. Un calentamiento previo a 950 °C provocará la eliminación de mayor cantidad de OH, por lo que al bajar la temperatura a la del experimento (775 o 850 °C), independientemente del valor de dicha temperatura, el contenido de OH es el mismo. Por lo tanto la reactividad del sistema (previo

calentamiento a 950 °C) a cada temperatura estará en relación con la energía de activación de la reacción.

Por lo tanto concluimos que el efecto anómalo de aumento de reactividad con la disminución de la temperatura se debe a la relación inversa entre contenido de OH en el TiO<sub>2</sub> y temperatura.

La interpretación del comportamiento en función de la temperatura mostrado en las figuras 5.1a y b es la siguiente:

Para masas menores a  $M_m$ , para las que el efecto anómalo es más marcado, la reacción está controlada por la difusión de HCl hacia el exterior (§ 5.1.2.1). De aquí que a menor temperatura el mayor contenido de OH permite formar más HCl y la  $p(\text{HCl})$  alcanzada es mayor ( $v_i$  mayor). También más tiempo se requiere para que una presión mayor se disipe por difusión ( $\alpha_i$  mayor).

Para masas mayores que  $M_m$ , la reacción está controlada por la difusión de Cl<sub>2</sub> hacia el interior del sólido (§ 5.1.2.1), la cual es independiente o, al menos, poco dependiente con la concentración de OH y, como todo proceso difusional no activado, prácticamente independiente de la temperatura. El proceso de formación de HCl, para masas mayores a  $M_m$ , ocurre a la velocidad de difusión de Cl<sub>2</sub>, por lo tanto la variación de  $v_i$  con la temperatura obedecerá, fundamentalmente, a la energía de activación de un proceso controlado por difusión (figura 4.8). No obstante una mayor concentración de OH permitirá una mayor formación total de HCl por lo que el grado de reacción de la etapa inicial será mayor a menor temperatura, para la que el contenido de OH es mayor.

El contenido de OH también constituye una contribución (adicional a la discutida en § 5.1.2.4) a la interferencia de la etapa inicial sobre la etapa final (§ 4.2.3.1). Recordemos que la presencia de la etapa inicial ocasionaba una interferencia operativa, ya que el cálculo de la energía de activación de la etapa final no podía realizarse con el método corriente (ecuación (1.13)), debido a que a cada temperatura el grado de reacción de la etapa inicial ( $\alpha_i$ ) no era el mismo. El hecho que a cada temperatura el contenido de OH (y por lo tanto la reactividad) sea diferente, hace que, incluso en ausencia de cualquier otro efecto, el valor de  $\alpha_i$  dependa de la temperatura (a menor temperatura, mayor  $\alpha_i$ ). Para porcentajes de carbono bajos el efecto de los OH sobre  $\alpha_i$  debería ser más marcado. De hecho en las figuras 4.14 y 4.15 (1,3 y 2,5 %C) se observa que a los experimentos de menor temperatura le corresponden, en general, mayores  $\alpha_i$ . Por lo tanto, la imposibilidad de efectuar estudios de la etapa final con valores de  $\alpha_i$  normalizados e independientes de la temperatura se debe a la combinación del efecto aleatorio de la profundidad del sólido (§ 5.1.2.4) y el efecto del contenido no normalizado de OH a diferentes temperaturas.

Finalmente, el orden inverso de la posición del máximo en función de la temperatura (Figura 5.1a y §5.1.2.2) podría interpretarse en base a la participación de los OH. El aumento de la velocidad de reacción con el aumento del contenido de OH puede describirse en base a un aumento del valor de la pseudoconstante  $k_3$  (reacción (5.3)). Por lo tanto a menor temperatura,  $k_3$  es mayor y, consecuentemente,  $M_m$  (ecuación (5.29)) será menor.

## 5.2 Conclusiones.

A pesar que la reacción de carbocloración en su etapa inicial o rápida se halla bajo control difusional, a partir de los comportamientos aparentemente anómalos presentados en este capítulo, fue posible establecer algunas características adicionales sobre el mecanismo de reacción. Así pues, el HCl formado a través de la interacción C-Cl<sub>2</sub> podría jugar un rol importante actuando como intermediario de reacción. Por otro lado, el contenido de OH del TiO<sub>2</sub> es un factor más, además de la temperatura, %C y masa total, que influyen en la reactividad del sistema. La permanencia, incluso a altas temperaturas, de cierta fracción de OH, sería la explicación de la alta reactividad manifestada por el TiO<sub>2</sub> a la cloración y a la carbocloración, en relación al ZrO<sub>2</sub>. La alta reactividad del sólido es el impedimento para encontrar condiciones experimentales de control químico, aún en el caso de la etapa final o lenta para la que la reactividad es 2 a 3 órdenes de magnitud menor.

El HCl se forma en los primeros instantes (~1min), por lo que su participación sólo está asociada a la etapa rápida. En tal sentido, esta sería una característica diferencial adicional entre la etapa rápida y la lenta. Por lo tanto los mecanismos de ambas etapas son esencialmente diferentes.

## 5.3 Notas.

**Nota 1:** el hecho que el Cl<sub>2</sub>, para tamaños de muestra pequeños, pueda difundir instantáneamente y la velocidad de reacción esté controlada por la salida de HCl, podría significar que el coeficiente de difusión efectiva del HCl sea menor que el del Cl<sub>2</sub>. Esto es razonable ya que, como se ha dicho para la difusión efectiva del Cl<sub>2</sub>, el coeficiente de difusión efectiva del HCl dependerá de la porosidad, tortuosidad y su adsorción. Dado el carácter polar del HCl es de esperar que el efecto de retención debido a un equilibrio adsorción-desorción por parte del carbono y el TiO<sub>2</sub> sea mayor.



**Nota 2:** En base al mecanismo propuesto para la etapa inicial en el capítulo 4 quizás la condición general de existencia de un plateau en la función de la velocidad con la profundidad de sólido (Figura 4.12) no se alcance para  $v_{Cl}$ . De acuerdo a lo dicho (§4.3.1), si la masa es suficientemente pequeña como para que la difusión de  $Cl_2$  hacia el interior del sólido sea rápida, habría una rápida interrupción de la actividad de los átomos de cloro en la reacción química a raíz de su recombinación. Por lo tanto es probable que para  $L < L_q$   $v_{Cl}$  (ecuación (5.24)) tienda a cero y entonces  $v_i$ , en la ecuación (5.25), sólo posea la componente debida a  $v_{HCl}$ . No obstante este detalle no afecta el razonamiento general.

**Nota 3:** hemos supuesto que el efecto del cambio de geometría para una misma masa es debido fundamentalmente al cambio en la profundidad de sólido sobre la velocidad y grado de reacción. No obstante, y teniendo en cuenta el sensible cambio experimentado por el grado de reacción de la etapa inicial al emplear el crisol pequeño, en relación al crisol grande, es probable que una geometría diferente pueda tener también algún efecto sobre el transporte en el interior y el exterior de la muestra sólida, debido a, por ejemplo, un cambio de las condiciones fluidodinámicas.

**Nota 4:** salvo que la reacción transcurra bajo condiciones de estricto control químico.

**Nota 5:** no debemos confundir la interacción entre el  $Cl_2$  y la capa de carbono puro, ya sea superior o inferior, con la interacción  $Cl_2$ -C asociada a la carbocloración. Esta última, que es fundamental en el mecanismo de carbocloración, ocurre con el carbono de la mezcla  $TiO_2$ -C y, como fue expresado en el capítulo 4, a altas temperaturas no se manifiesta mediante un máximo termogravimétrico previo a la reacción química.

**Nota 6:** esta medición fue efectuada en la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) por La Dra. Alicia H. Jubert del grupo QUINOR (Fac. de Ciencias Exactas de la UNLP) en un FTIR de la firma Brucker modelo IFS66.

**Nota 7:** esta medición fue efectuada por el Lic. Fernando Prado empleando un sistema termogravimétrico diseñado y construido por el Dr. Caneiro<sup>[18]</sup> de la Div. Fisicoquímica de Materiales en el Centro Atómico Bariloche, CNEA. Este equipo permite efectuar mediciones de cambios de masa de alta precisión (5  $\mu g$ ) con una capacidad máxima de 100 g, en atmósferas de presión parcial de  $O_2$  controlada mediante un sistema electroquímico de regulación y medición construido y adaptado *ad hoc*.

**Nota 8:** este resultado, debido a que forma parte de la información de una patente industrial no nos permite acceder a una interpretación del rol del HCl en la cloración de  $Al_2O_3$ .

### 5.4 Lista de símbolos.

$D_{ef}(Cl_2)$ del	Coeficiente de difusión efectiva de $Cl_2$ en los poros o espacios interpartículas del sólido.
$D_{ef}(HCl)$	Coeficiente de difusión efectiva de $HCl$ en los poros o espacios interpartículas del sólido.
$\Delta G^\circ$	Cambio de energía libre en condiciones estándar.
$k$	Constante de velocidad del proceso de interacción C- $Cl_2$ (ecuación (5.9)).
$k_3$	Constante de velocidad de la reacción $HCl-TiO_2$ (ecuación (5.5)).
$L$	Profundidad de sólido reactivo.
$L_1$	Profundidad de sólido reactivo en el crisol pequeño.
$L_2$	Profundidad de sólido reactivo en el crisol grande.
$L_q$	Profundidad de sólido reactivo por debajo de la cual la reacción transcurre bajo control químico
$L_m$	Profundidad de sólido reactivo para el que la velocidad de la etapa inicial o rápida es máxima.
$M_0$	Masa inicial total (carbono más $TiO_2$ ).
$M_m$ inicial	Masa inicial total (carbono más $TiO_2$ ) para la que la velocidad de la etapa o rápida es máxima.
$p(Cl_2), p_{ext}$	Presión externa de $Cl_2$ .
$p(HCl)$	Presión parcial de $HCl$ en el interior de la muestra sólida.
$p_0(HCl)$	Presión parcial inicial de $HCl$ en el interior de la muestra sólida.
$R$	Constante universal de los gases.
$T$	Temperatura.
$v_i$	Velocidad de reacción de la etapa inicial o rápida de carbocloración de $TiO_2$ .
$v_{HCl}$	Velocidad de la etapa inicial debida a la acción del $HCl$ como intermediario de reacción.
$v_{Cl}$	Velocidad de la etapa inicial debida a la acción del $Cl$ como intermediario de reacción.
$\%C$	Porcentaje de carbono en la mezcla C- $TiO_2$ .
$\alpha_i$	Grado de reacción de la etapa inicial o rápida de carbocloración de $TiO_2$ .
$\phi$	Flujo molar del reactivo gaseoso sobre la muestra sólida.
$r$	Radio de la boca del crisol.
$\lambda$	Constante de proporcionalidad entre $L$ y $M_0$ (ecuación (5.26)).

## 5.5 Referencias.

- [1] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 1990.
- [2] *JANAF Thermochemical Tables*. Vol 44, supplement N° 1, third ed 1985.
- [3] Geiger, G. H. and Poirier, D. R., "Transport Phenomena in Metallurgy". Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1973.
- [4] Sherwood, T. K., Pigford, R. L. y Wilke, C. R., "Transferencia de masa". Editorial Géminis S. R. L. Buenos Aires. 1979.
- [5] Bohem, H. P. *Discuss. Faraday Soc.* **52**, 205 (1971).
- [6] Durand J. M., Ibanez, A, Goiffon, A. and Philippot, E. *J. Solid State Chem.* **109**, 106 (1994).
- [7] Knözinger, E., Jacob, K. H, Singh, S and Hofmann, P. *Surf. Sci.* **290**, 388 (1993).
- [8] Jackson, P. and Parfitt, G. D. *Trans. Faraday. Soc.* **67**, 2469 (1971).
- [9] Jones, P. and Hockey, J. A. *Trans. Faraday. Soc.* **67**, 2669 (1971).
- [10] Jones, P. and Hockey, J. A. *Trans. Faraday. Soc.* **67**, 2679 (1971).
- [11] Yates, D. J. C. *J. Phys. Chem.* **65**, 746 (1961).
- [12] Primet, M. Pichat, P. and Mathieu, M. V. *J. Phys. Chem.* **75**, 1216 (1971).
- [13] Primet, M. Pichat, P. and Mathieu, M. V. *J. Phys. Chem.* **75**, 1221 (1971).
- [14] Boonstra, A. H. and Mutsers, C. A. H. A. *J. Phys. Chem.* **79**, 1694 (1975).
- [15] Selim., S. A., Philip, Ch. A., Hanafi, S. and Bohem, H. P. *J. Mater. Science.* **25**, 4678 (1990).
- [16] Pap, I. S., Mink, I., Bertóti, I. Zelei, B. and Székely, T. *Thermochim. Acta.* **149**, 205 (1989).

[17] Blumenthal, G. Hauthal, T. and Radde, A. G. D. R. Patent, 206 980, 1982.

[18] Caneiro. A. Bavdaz, P, Fouletier, J. and Abriata, J. P. *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1072 (1982).

## RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

Las propiedades fisicoquímicas de un sistema de reacción sólido-gas están determinadas por un conjunto grande de parámetros y variables experimentales. Además de la temperatura y la presión, hay que tener en cuenta el efecto de las propiedades del sólido que van más allá de aquellas correspondientes a las termodinámicas promedio. Así por ejemplo juegan un rol importante características tales como tamaño y forma de partícula, porosidad, área específica, estado cristalino, contenido de defectos o impurezas, etc. Muchas de estas características de un sólido de partida son modificadas, voluntaria o involuntariamente, por tratamientos mecánicos o térmicos, previos o simultáneos a la experimentación. Los diferentes orígenes de los materiales de partida también suelen involucrar diferencias en esas características. Hemos visto, también, que no se puede establecer a priori que la geometría y dimensiones de la muestra no actúen como parámetros adicionales. Todo esto posibilita acceder a un enorme conjunto de procedimientos o estrategias experimentales para el estudio de una interacción sólido-gas.

Para el caso de la carbocloración de óxidos, dada la intervención de dos sólidos (el carbono y el óxido), las posibles variables experimentales se multiplican, y se agregan, además, aquellas relacionadas con la mezcla sólida: porcentaje de los componentes y grado de mezcla. El aumento del número de variables experimentales trae aparejado un aumento en la complejidad del sistema, más aún si se tiene en cuenta que muchas de las características del sistema no son fácilmente controlables. No obstante, y de acuerdo con lo dicho, el sistema permite pensar en una variedad procedimientos diferentes para dilucidar sus características cinéticas, que lo transforma en una fuente casi inagotable de observaciones. Por lo tanto, afortunadamente, "siempre resta algo por hacer".

Al igual que en el estudio realizado sobre carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ , en el correspondiente a  $\text{TiO}_2$  presentado aquí, fue necesario considerar las interacciones parciales:  $\text{C-Cl}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ . Para la primera de ellas se emplearon los resultados previos comentados en el capítulo 1 y sólose efectuaron algunas mediciones particulares (§ 4.2.2.1). La interacción  $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$  fue estudiada específicamente y se derivaron resultados (capítulo 3) que permitieron establecer la mayor reactividad del  $\text{TiO}_2$  frente al  $\text{Cl}_2$  en relación a la correspondiente al  $\text{ZrO}_2$ . Además se descubrió el efecto acelerador del  $\text{Cl}_2$  sobre la transformación de fase irreversible anatasa-rutilo. Teniendo presente que el  $\text{Cl}_2$  también desestabiliza la fase metaestable tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  (§ 1.2.1) y las alúminas de transición (§ 3.5), una posterior investigación de la interacción entre el  $\text{Cl}_2$  y otras fases sólidas metaestables podría confirmar una suerte de efecto desestabilizador generalizado por parte de dicho gas.

La carbocloración de  $\text{TiO}_2$  (empleando el mismo carbono que el utilizado en el trabajo de  $\text{ZrO}_2$ ) mostró una total analogía con la carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ : la reacción transcurre a través de dos etapas sucesivas con mecanismos diferentes, la *etapa rápida* y la *etapa lenta*. Estas etapas de carbocloración de  $\text{TiO}_2$  fueron en un principio denominadas, respectivamente *inicial* y *final*, hasta que no se confirmó la correspondencia profunda con las originalmente descubiertas para  $\text{ZrO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  fue más reactivo a la carbocloración que el  $\text{ZrO}_2$ . Las diferencias entre ambos sistemas son matices diferentes de un mismo comportamiento: fundamentalmente una mayor reactividad intrínseca del  $\text{TiO}_2$  permitió explicar que la etapa rápida transcurra bajo control difusional interno en  $\text{TiO}_2$  y bajo control mixto (químico-difusional interno) en  $\text{ZrO}_2$  y que la etapa lenta se halle bajo control mixto en  $\text{TiO}_2$  y evolucione bajo control químico en el caso del  $\text{ZrO}_2$ .

Los resultados presentados en el capítulo 5 mostraron la existencia de un importante contenido de OH en el  $\text{TiO}_2$ . Mas allá de la menor estabilidad termodinámica del  $\text{TiO}_2$  respecto del  $\text{ZrO}_2$ , el contenido de OH en  $\text{TiO}_2$  podría ser un factor primordial en la determinación de su mayor actividad química.

Finalmente, esperamos en el futuro seguir diseñando nuevos experimentos que permitan seguir avanzando en la dilucidación del mecanismo de carbocloración de óxidos refractarios. Queda aún la tarea de establecer si la etapa elemental controlante está asociada, ya sea de forma excluyente o no, a procesos que transcurren en el óxido o a los que ocurren en el carbono. Esto facilitaría un eventual estudio de la función  $G(\alpha)$  (§ 1.3). Las estrategias futuras requerirán, por un lado, de condiciones experimentales apropiadas que garanticen un control químico, y por otro lado, de procedimientos adecuados que minimicen el efecto de la reproducibilidad de las muestras. Bajo estas condiciones se podría estudiar la función  $F(P)$  (§ 1.1.1, § 4.2.2.3 y § 4.2.3.1) la que para la etapa lenta de carbocloración de  $\text{ZrO}_2$ , no pudo ser determinada a raíz de la gran dispersión experimental (§ 1.2.3).

En particular, y en relación a la dilucidación del proceso intrínseco controlante en las carbocloraciones, uno de las mas importantes procedimientos experimentales alternativos consistirá en el estudio del efecto del empleo de diferentes tipos de carbono.

**ANEXOS**

# ANEXO 1

## PUBLICACIONES RELACIONADAS A ESTE TRABAJO

*Thermochimica Acta*, 209 (1992) 209–222  
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

209

### On the role of carbon in the carbochlorination of refractory oxides

Daniel M. Pasquevich, Julio Andrade Gamboa and Alberto Caneiro  
*Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro (Argentina)*  
(Received 10 January 1992)

#### Abstract

The two reaction stages of the carbochlorination of  $ZrO_2$  that we have recently reported were investigated by thermogravimetric measurements and characterized by following the morphological evolution of the solids by scanning electronic microscopy (SEM).

Chlorine atoms are proposed as reaction intermediates in both reaction stages. Evidence of a catalytic-like action of carbon by the dissociation of chlorine gas is observed in the initial stage, and the occurrence of the  $O_2$ -C reaction is inferred in the second stage.

#### INTRODUCTION

The carbochlorination of some metal oxides is a very important step in the industrial production of pure metals. Mineral oxides such as zirconia and titania can be transformed into metals by a process which can be briefly described in three steps. In the first one, which is known as the carbochlorination step, at temperatures ranging between 750 and 950°C, the oxide in the presence of carbon reacts with chlorine to give the corresponding metal chloride. The metal is then obtained by reduction of the metal chloride by magnesium or sodium. Finally, the metallic sponge is purified by vacuum distillation at high temperature.

Bergholm [1] was the first to show clearly that direct contact between the solid reactants is not necessary for chlorination of a metal oxide in the presence of carbon. Later, Barin and Schuler [2] also verified that the kinetic effect of carbon occurs even though contact between carbon and oxide particles does not take place. According to these results, carbochlorination occurs by means of at least one gaseous intermediate. Phosgene [3], chlorine atoms ( $Cl^\cdot$ ) [2, 4] and oxychlorides [5] have been

*Correspondence to:* J. Andrade Gamboa, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.



proposed as reaction intermediates, although such species have not been detected during the reaction. From different publications [2, 4, 6]  $\text{Cl}^-$  is the most probable species. First, Barin and Schuler [2] have shown that the kinetic effect of carbon in the chlorination of  $\text{TiO}_2$  vanishes when the distance between carbon and oxide is greater than the mean free path of  $\text{Cl}^-$ . Secondly, the formation of chlorine atoms in the gas phase when carbon is exposed to a chlorine atmosphere at temperatures below  $1000^\circ\text{C}$  has been verified [6]. Finally, the formation of the gaseous products  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  agrees very well with a mechanism involving  $\text{Cl}^-$  [4].

It is known [7–9] that the study of the evolution of the structure and shape of solids during a solid–gas reaction plays an outstanding role in the understanding of the reaction mechanisms. However, too few studies of this kind have been carried out in carbochlorination systems. Various authors [2, 3, 10, 11] have indicated that the reaction of carbochlorination takes place uniformly over the whole surface of the oxide particles without increasing porosity. These coincident observations have been made for briquettes of several minerals such as zircon and loparite [3], for briquettes of  $\text{TiO}_2$  [11], for  $\text{ZrO}_2$  compacts [10] and for  $\text{TiO}_2$  tablets [2]. On the other hand, this uniform chemical reaction on the surface oxide has not been observed [12] in the carbochlorination of fly ash particles. In this case the particles underwent a vigorous erosive action, clearly localized near to C particles. The authors, Ishii et al. [12], have proposed that C in a contact state promotes the reaction on fly ash.

Chlorination of  $\text{ZrO}_2$  and carbon powder mixtures has been studied in our laboratory [4, 13]. The reaction can be represented by [4, 8, 10]

$$\text{ZrO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{ZrCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$$

In recent work [13] we have briefly shown that this reaction involves two well differentiated reaction stages. The initial one shows a high reaction rate for a short time, whereas the later one is characterized by a reaction rate several orders of magnitude slower than the initial one. Transition from one reaction stage to another is very sudden and irreversible. This behaviour in the reaction rate has not been reported for other carbochlorination systems. However, there are examples in the literature [8] of solid–gas reactions that show sudden changes in their reaction rate. These changes are called instabilities [8]. To understand the background of the instability in the carbochlorination of  $\text{ZrO}_2$  we undertook a study of the morphological changes of  $\text{ZrO}_2$ –C mixtures that occurred in each reaction stage. The aim of this work is to discuss the origin of this instability and to show that it can arise from a true change in the reaction mechanism.

## EXPERIMENTAL

The samples used in this study were prepared by mixing  $\text{ZrO}_2$  powder (Koch-Light Laboratories) and carbon powder obtained by thermal

decomposition of sucrose (Mallinckrodt Chemical Works). Both powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM) (Philips SEM 515). The carbochlorination of  $\text{ZrO}_2$  was studied using a thermogravimetric analyzer (TGA) described elsewhere [13]. Briefly, this TGA was developed on the basis of a Cahn 2000 electrobalance suitable for working with corrosive atmospheres, coupled to a gas blending system. Data acquisition was effected at intervals of 0.1 s using an interface connected to an IBM PC XT computer. Our TGA allows us to detect mass changes within  $\pm 1 \mu\text{g}$  while operating at  $1100^\circ\text{C}$  under a flowrate of  $91 \text{ h}^{-1}$  (NTP).

The thermogravimetric procedure was as follows. Each sample of around 10 mg, placed in a quartz crucible, was heated at  $950^\circ\text{C}$  for 2 h under a flowing Ar atmosphere. Then  $\text{Cl}_2$  was injected into the reactor at a given flow rate, reaching a  $p(\text{Cl}_2)$  of 490 Torr, and the mass changes and time were recorded. When a given reaction degree was reached, the chlorine flow was cut off, the reaction stopped and the sample was cooled at room temperature within the reactor under flowing Ar. Studies were performed [14] adjusting the experimental conditions in such a manner that the reaction occurred almost exclusively by means of one of the stages mentioned above.

Thermogravimetric measurements were corrected by apparent mass changes [13]. Corrected data allowed computation of the reaction degree, which is defined as  $\alpha = (M_i - M_t)/M_i$ , where  $M_i$  is the initial  $\text{ZrO}_2$  mass and  $M_t$  is the mass of unreacted  $\text{ZrO}_2$  at time  $t$ .

A small fraction of each sample removed from the TGA was then examined by SEM, and the morphological changes were correlated with each stage of reaction.

## RESULTS

### Thermogravimetry

The reaction degree ( $\alpha$ ) as a function of time corresponding to the reaction of a  $\text{ZrO}_2$ –C mixture with  $\text{Cl}_2$  is plotted in Fig. 1. The  $\alpha$  vs.  $t$  curve shows first a fast increase in  $\alpha$  followed by a sharp change, after which  $\alpha$  increases more slowly. The strong discontinuity in the  $\alpha$  vs.  $t$  curve defines the two reaction stages indicated earlier. In the first one,  $\alpha$  exhibits a linear dependence on time, whereas in the second one it shows a parabolic dependence. The first stage (fast stage) takes place during the first seconds, whereas the following stage (slow stage) occurs until full chlorination of the oxide is achieved.

Figure 2 shows the reaction degree  $\alpha$  as a function of time for other experiments. Curve a shows the reaction occurring by means of the fast stage. When the reaction becomes very slow the second stage predominates over the first. At this point ( $\alpha \approx 0.6$ ) the reaction was stopped and

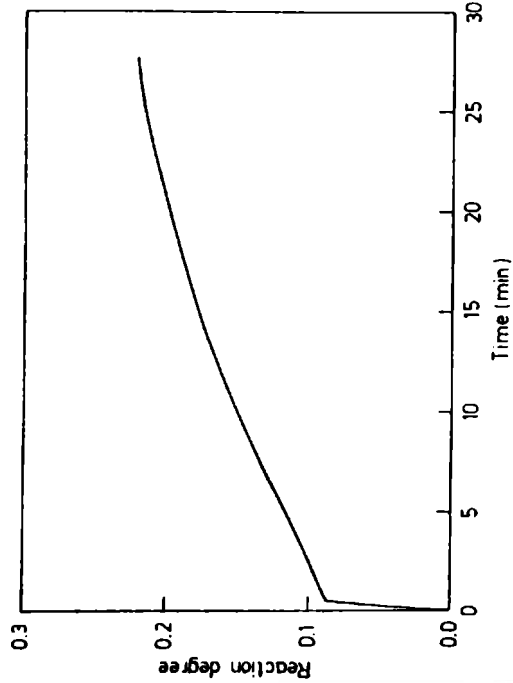


Fig. 1. Reaction degree  $\alpha$  vs. time, showing the two reaction stages.

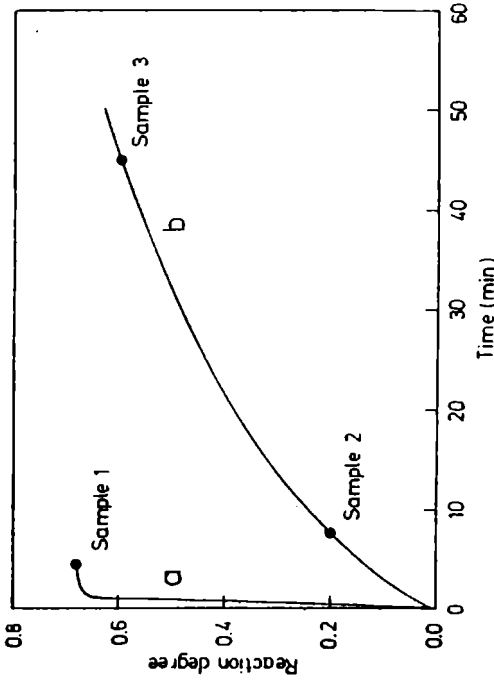


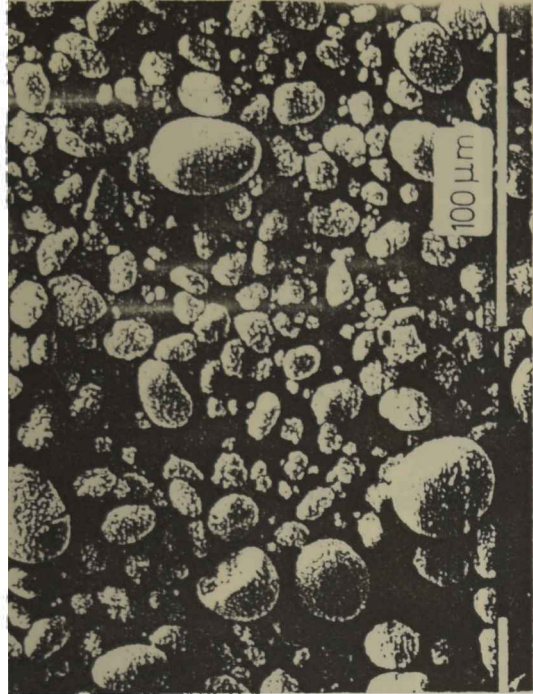
Fig. 2. Reaction degree  $\alpha$  vs. time: curve a, fast stage; curve b, slow stage.

the sample, which we called sample 1, was later analyzed by SEM. Curve b shows typical behaviour for the slow stage. Two samples were chlorinated under these conditions. The reactions were stopped when the reaction degree reached by the respective samples was  $\alpha \approx 0.2$  and  $\alpha \approx 0.6$ . We called these sample 2 and sample 3 respectively.

#### Characterization by SEM

##### Starting powder

Figure 3a shows the starting  $\text{ZrO}_2$  powder, which is composed of particles of spheroidal shape with sizes smaller than  $40\text{ }\mu\text{m}$ , which have a



(a)



(b)

Fig. 3. Starting  $\text{ZrO}_2$  powder (a), and starting carbon powder (b).

rough surface and no porosity. We wish to emphasize that some particles show cracks in their structure.

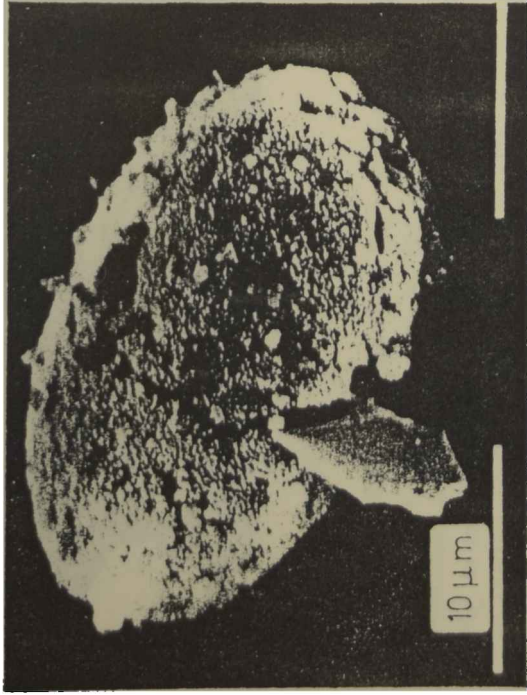
The starting carbon powder (Fig. 3b) is composed of particles smaller than  $200\text{ }\mu\text{m}$  with sharp edges and stepped surfaces.

In both cases the particle size distribution is broad and there are many particles smaller than  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

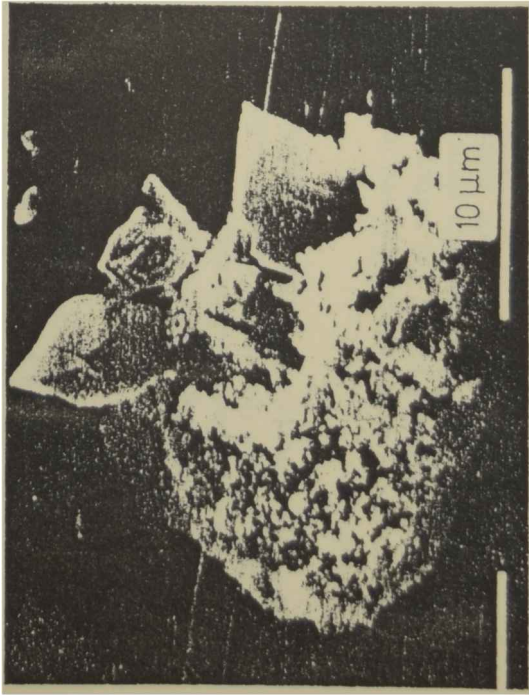


Sample 1

Figure 4a clearly shows the interaction between  $\text{ZrO}_2$  and carbon particles in sample 1. The carbon particle seems to be stuck into the  $\text{ZrO}_2$  particle, which has undergone a strong chemical attack in the region closest to the carbon surface. This strong interaction with the carbon particle is markedly localized, because the rest of the  $\text{ZrO}_2$  surface is similar to that of the starting powder. On the other hand, carbon has not

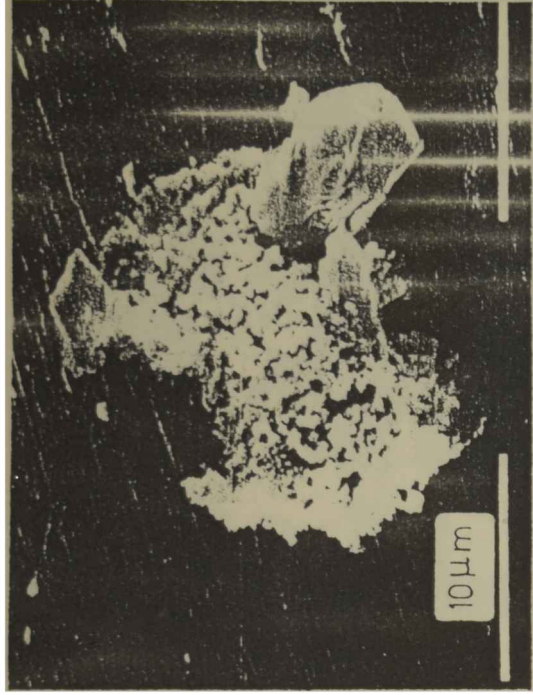


(a)



(b)

Fig. 4. Interaction between  $\text{ZrO}_2$  and carbon for sample 1 (see text).

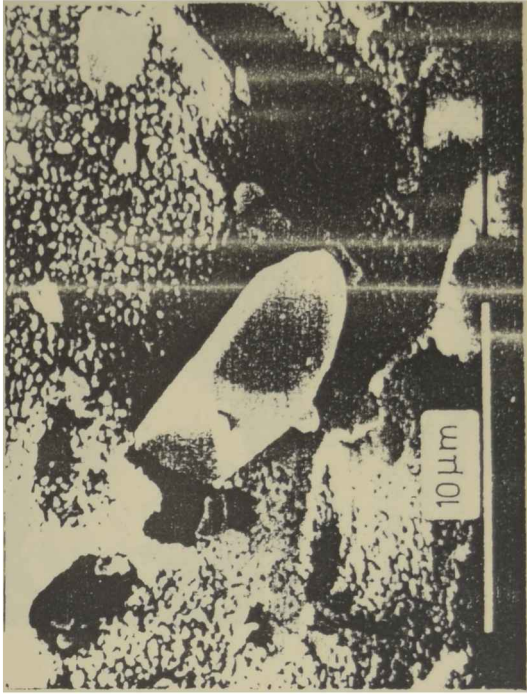


(c)

Fig. 4 (continued)

undergone a chemical reaction of the same magnitude as the  $\text{ZrO}_2$  particle.

The characteristics above mentioned are also observed in Figs. 4b and 4c. These figures also show that the carbon particles have penetrated the  $\text{ZrO}_2$  particle, showing an interaction which is characteristic for most of the particles of sample 1. It is observed that, in a similar way to that seen



(a)

Fig. 5. Details of  $\text{ZrO}_2$ -C interaction for sample 1 (see text).





(b)

Fig. 5 (continued)

in Fig. 4a, the carbon particles have not suffered appreciable corrosion on the surface, at least not to the same degree as the  $\text{ZrO}_2$  particles. However, an appreciable difference between the  $\text{ZrO}_2$  particle shown in Fig. 4a and those of Figs. 4b and 4c is found. The last two have undergone, in addition to the strong interaction with carbon, uniform attack over the rest of their surface.

Figures 5a and 5b show further details of other  $\text{ZrO}_2$  particles penetrated by carbon particles. It is important to note that although the carbon particles are very close to the  $\text{ZrO}_2$  surface they do not seem to be touching it.

#### Sample 2

Sample 2 (see Fig. 6) shows that the morphology of the particles does not change appreciably. However, further examination shows the existence of cracks on the surface of some carbon particles (see Fig. 6). None of the  $\text{ZrO}_2$  particles show localized chemical reaction.

#### Sample 3

In contrast with the effects observed for sample 2, sample 3 shows an appreciable corrosion effect. The carbon particles have undergone strong attack (see Fig. 7). These particles show regions of local corrosion with cavities of circular shape. Several holes (approximately 10–15 μm in diameter) separated by a smooth surface without appreciable chemical attack are observed. Some of these cavities are also made up of other smaller cavities. Large cracks and channellings are observed along the



Fig. 6. Sample 2. Arrow indicates cracks on a carbon particle.

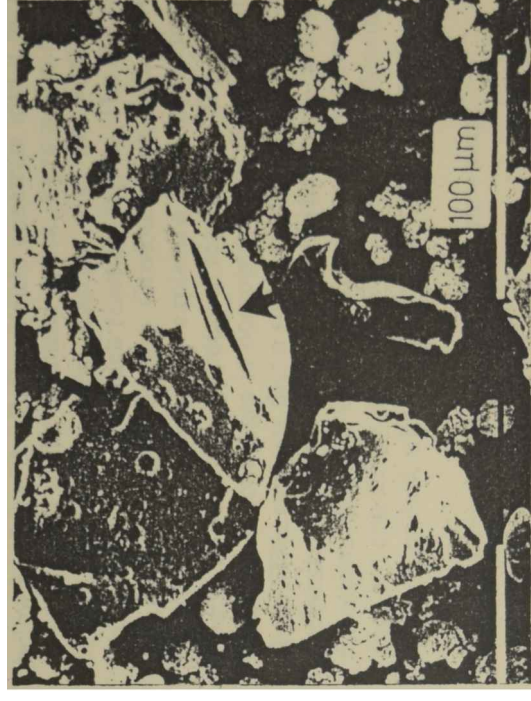


Fig. 7. Sample 3. Cavities on carbon particle surface. Arrows indicate some channelling.

surface carbon particles. On the other hand, the morphology of the  $\text{ZrO}_2$  particles does not show notable changes in relation to the starting powder. This lack of morphological changes was observed for all  $\text{ZrO}_2$  particles.

#### DISCUSSION

From Figs. 1 and 2 it is obvious that the reaction rate ( $d\alpha/dt$ ) is constant in the first stage and decreases continuously in the second one. This

change in the behaviour of the reaction rate indicates a change in the controlling regime (Fig. 1). Therefore we are interested in determining whether this transition is due to different intrinsic reaction mechanisms or to a change in some elemental reaction steps. As is well known, these elemental steps in solid–gas systems can be of both physical and chemical nature. We found in a detailed kinetic study [15] that the determining step of the fast stage is gas diffusion and that the determining step in the slow stage is of a chemical nature. Therefore, from an initial analysis, we might explain the instability observed by considering a change in the controlling elemental reaction step without involving a change in the intrinsic mechanism. However, this possibility is unlikely because the reaction goes from diffusional control to a chemical one, which is contrary to the behaviour of most of the solid–gas systems where the gas diffusion plays a dominant role in controlling the rate at the end of the reaction. In view of this fact it is very difficult to interpret the change shown in Fig. 1 without accounting for a change in the intrinsic reaction mechanism. Thus we will now discuss the evidence that supports a change in the reaction mechanism.

#### *Morphological changes during the fast stage*

The penetration of the  $\text{ZrO}_2$  particles by carbon particles (Figs. 4 and 5) is a novel effect. Obviously this effect is not due to a mechanical process associated with the  $\text{ZrO}_2$ –C sample preparation, i.e. mixing and compacting. The effect is strictly due to the chemical reaction. Literature on this subject indicates that only the results demonstrated by Ishii et al. [12] could be considered somewhat similar to our observations. We think that both the penetration of carbon particles in the  $\text{ZrO}_2$  and the results of Ishii et al. could be associated with the catalytic effect that carbon has on the dissociation of  $\text{Cl}_2$  to form chlorine atoms in the gas phase [6]. From our results, this hypothesis is based on the fact that, first, the carbon particle surface is very close to the  $\text{ZrO}_2$  particle surface but not touching it (Fig. 5). Secondly, the surface of these carbon particles (Figs. 4 and 5) has not suffered an appreciable attack, at least not to the same degree as the  $\text{ZrO}_2$  particles. These two observations are in agreement with the fact that chlorine atoms can easily react with  $\text{ZrO}_2$  [4] to produce  $\text{ZrCl}_4(\text{g})$  and  $\text{O}_2(\text{g})$ , and with the fact that carbon does not lose mass in the  $\text{Cl}_2$ –C reaction [6]. Therefore the chemical attack suffered by the  $\text{ZrO}_2$  particle could not be due to a reaction directly with carbon.

Since chlorine atoms are very reactive species, only  $\text{ZrO}_2$  particles very close to the carbon particles can suffer chemical attack. This could explain the localized effect of the carbon particles on  $\text{ZrO}_2$ , which is clearly shown in Figs. 4 and 5. Moreover, this possibility is supported by the work of Barin and Schuler [2]. According to these authors, chlorine atoms reached

the oxide surface whenever the distance between particles of  $\text{ZrO}_2$  and carbon was not greater than their mean free path. Under our experimental conditions this mean free path is around  $1\ \mu\text{m}$ . Figures 4 and 5 show that the localized effect of carbon on the  $\text{ZrO}_2$  particles does not occur at distances longer than  $1\ \mu\text{m}$ .

It is important to note that the carbon particles have penetrated into the oxide by their sharp edges (see Fig. 4). One reason for this could be the fact that the reactive sites for chlorine dissociation are not uniformly distributed in carbon [16, 17]. These sites could be localized in either dislocations or structural irregularities [17, 18], generating catalytic activity on the sharp tips or edges of the carbon particles.

Thus we can imagine the process by means of a simple picture: in the sample, a  $\text{ZrO}_2$  particle is surrounded by carbon particles, which produce chlorine atoms by interaction with  $\text{Cl}_2$ . These atoms only react with  $\text{ZrO}_2$  particles that are within their mean free path. Oxygen and  $\text{ZrCl}_4$  diffuse away from the reaction site. Then the reaction progresses into the oxide in places related to the relative position and shape of neighbouring carbon particles. As the reaction occurs, the effect is that carbon particles either below or above the  $\text{ZrO}_2$  particle penetrate into it by gravity.

In addition to the localized attack, there is also observed in Figs 4b and 4c a strong and uniform reaction over the whole  $\text{ZrO}_2$  surface. These  $\text{ZrO}_2$  particles show a high reaction degree. The chemical attack seems to occur at the grain boundary. Obviously this uniform reaction on the  $\text{ZrO}_2$  particle surface cannot be explained by a mechanism based on chlorine atoms. In solid–gas systems a reaction on the whole surface is typical when the reacting gas is homogeneously distributed through the gaseous phase. This suggests that a stable species and not a reactive species such as a chlorine atom intervenes in this last attack and contributes to  $\text{ZrCl}_4$  formation. Because  $\text{Cl}_2$  is ineffective as a chlorination agent [19] and CO does not contribute appreciably to the overall chlorination of the oxide [4] it is not evident what constitutes this stable species.

#### *Morphological changes during the slow stage*

The principal feature of the slow stage is that carbon undergoes a vigorous chemical attack whereas  $\text{ZrO}_2$  does not show differences from the starting powder. Figure 6 shows that penetration of carbon particles into  $\text{ZrO}_2$  has not occurred but small cracks in some carbon particles can be observed. Considering that the reaction times for samples 1 and 2 are similar, we conclude that penetration of  $\text{ZrO}_2$  by carbon is a phenomenon that corresponds only to the fast reaction stage and not to the reaction time. Therefore the morphological changes in each reaction stage are due only to different interactions between the particles. Thus we are in the presence of two reaction mechanisms. In the following we shall discuss the

localized chemical attack might account for a reaction intermediate formed in the contact zone between the two types of particle. This feature coincides with information obtained by other researchers [26, 27], who indicated that Cl<sub>2</sub> molecules can readily dissociate upon chemisorption on a carbon surface. According to this evidence, chlorine atoms might be mobile on the carbon surface and react with ZrO<sub>2</sub> to produce ZrCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>. Then the principal quantity of O<sub>2</sub> would react with the nearest surface carbon, forming cavities, and the rest might react with carbon to form channelling and cracks.

Therefore we conclude that the transition from the first to the second stage can be interpreted in terms of a change in the formation mechanism of chlorine atoms.

### CONCLUSIONS

We conclude that, in the carbochlorination of ZrO<sub>2</sub>, both reaction stages involve chlorine atoms as intermediates. However, the mechanism associated with each stage appears to be different. In the fast stage carbon catalyzes chlorine atom formation in the gaseous phase, whereas in the slow stage chlorine atoms are adsorbed on the carbon surface.

The step-controlling change might be associated with the removal of reactive sites of carbon either by chemical reaction with oxygen or by poisoning with other reaction products. More work will be performed in order to elucidate this point and other characteristics related to each reaction stage.

### REFERENCES

- 1 A. Bergholm, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 221 (1961) 1121.
- 2 I. Bann and W. Schuler, Metall. Trans. B, 11 (1980) 199.
- 3 S.L. Stefanyuk and I.S. Morozov, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 38 (1965) 737.
- 4 D.M. Pasquevich and V. Amorebieta, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96 (1992) 534.
- 5 W.E. Dunn, Jr., Metall. Trans. B, 10 (1979) 271.
- 6 V.T. Amorebieta and A.J. Colussi, Int. J. Chem. Kinet., 17 (1985) 849.
- 7 H.R. Oswald and A. Reller, J. Therm. Anal., 33 (1988) 67.
- 8 P.A. Ramachandran and L.K. Doraiswamy, AIChE J., 28 (1981) 881.
- 9 A.K. Galwey, Thermochim. Acta, 96 (1985) 259.
- 10 A. Landsberg, C.L. Hoatson and F.E. Block, Metall. Trans., 3 (1972) 517.
- 11 G.V. Seryakov, S.A. Baks, V.V. Zheltova and E.P. Strashun, Zh. Neorg. Khim., 12(1) (1967) 3.
- 12 T. Ishii, T. Tsuchida, R. Furuichi, H. Haga and K. Kudo, Thermochim. Acta, 53 (1982) 89.
- 13 D.M. Pasquevich and A. Caneiro, Thermochim. Acta, 156 (1989) 275.
- 14 D.M. Pasquevich, Argentine Patent 317.543 (1990).
- 15 D.M. Pasquevich, to be published.
- 16 P. Ehrburger, F. Louys and J. Lahaye, Carbon, 27 (1989) 389.
- 17 B. McCarroll and D.W. McKee, Carbon, 9 (1971) 301.
- 18 H. Harker, J.B. Horsley and D. Robson, Carbon, 9 (1971) 1.

morphological changes of ZrO<sub>2</sub> and carbon particles during this reaction stage.

### Zirconia particles

Lack of morphological changes in ZrO<sub>2</sub> particles is also observed in sample 3, which has a high reaction degree, namely  $\alpha \approx 0.6$ . Thus, we infer that ZrO<sub>2</sub> particles have reacted uniformly without appreciable changes both in shape and in the external surface. The reaction interface seems only to be in their external surfaces because, within their original cracks, ZrO<sub>2</sub> particles have not developed porosity. Therefore the internal surface is not involved during the slow stage. This is a typical characteristic of a gas–solid reaction in which the surface reaction is faster than gas diffusion into the cracks [20]. Understanding of this observation might be based on a reaction of ZrO<sub>2</sub> with a very reactive reaction intermediate homogeneously distributed through the gaseous phase. Another interpretation of the lack of evident morphological changes in the ZrO<sub>2</sub> particles might also arise in the intergranular separation of the oxide in the presence of Cl<sub>2</sub>. This was observed [19] in the same ZrO<sub>2</sub> powder as that used in this work. This intergranular separation might lead to a continuous removal of the surface to generate a fresh surface. As a result, reaction effects on the ZrO<sub>2</sub> particle surface would not be appreciable.

### Carbon particles

Cracks observed in the carbon in sample 2 (Fig. 6) might be the origin of the channellings that are seen in sample 3 (Fig. 7). Cavities are also observed in this last sample. Similar effects on the carbon surface have been observed in other reaction systems [21, 22]. Cracks and channellings very similar to those of samples 2 and 3 have been found both in the O<sub>3</sub>–C reaction [21] and in the O<sub>2</sub>–graphite reaction [22] respectively. Channellings and pits have also been observed [23, 24] when O<sub>2</sub> reacts with C in the presence of metals or metal oxides and when the O<sub>2</sub>–C reaction occurs in the presence of Cl<sub>2</sub> [25]. This comparison suggests that, in our system, the mass loss of carbon particles would probably be due to the reaction with O<sub>2</sub> to produce CO and CO<sub>2</sub> [4]. This possibility is consistent with recent work [4] in which the formation of O<sub>2</sub> was detected during the carbochlorination of ZrO<sub>2</sub>. As a result, the O<sub>2</sub>–C reaction in the presence of ZrCl<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub> in the gas phase might be the reason for channelling and cracks.

Assumption that the O<sub>2</sub>–C reaction occurs in this reaction stage suggests a reaction intermediate: the chlorine atom. However, in this slow stage the formation of chlorine atoms can occur by another mechanism. We inferred this from the size and shape of the carbon cavities and the separation between them (Fig. 7). These cavities seem to be created by the effect of ZrO<sub>2</sub> particles resting on the carbon particles. Thus this

- 19 D.M. Pasquevich, F. Lovey and A. Caneiro, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1664.
- 20 R.P. King and C.P. Brown, Metall. Trans. B, 11 (1980) 585.
- 21 V.R. Deitz and J.L. Bitner, Carbon, 11 (1973) 393.
- 22 F. Rodriguez-Reinoso and P.A. Thrower, Carbon, 12 (1974) 269.
- 23 P.J. Goethel, J.A. Tsamopoulos and R.T. Yang, AIChE J., 35 (1989) 686.
- 24 P.L. Walker, Jr., M. Shelef and R.A. Anderson, in P.L. Walker (Ed.), Catalysis of Carbon Gasification, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, Dekker, New York, 1968.
- 25 E.J. Hippo, N. Murdie and A. Hyjazie, Carbon, 27 (1989) 689.
- 26 H.P. Boehm, U. Hoffman and A. Clauss, Proc. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon, Elmsford, NY, 1957, pp. 241–247.
- 27 M.K. Soleiman and Y.K. Rao, Metall. Trans. B, 18 (1987) 459, refs. 18 and 20.

# Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase–Rutile Transformation

Julio Andrade Gamboa and Daniel M. Pasquevich

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

The anatase–rutile phase transformation in Ar–Cl<sub>2</sub> atmosphere has been investigated by X-ray powder diffraction, thermogravimetry, and scanning electron microscopy. At 950°C the phase transformation in Ar–Cl<sub>2</sub> atmosphere is about 300 times faster than in air. The growth of crystals of rutile from the vapor phase has been observed. We also determined that anatase powders with adsorbed chlorine rapidly transformed to rutile and underwent a color change from white to gray when they were heated in Ar atmosphere.

## I. Introduction

TITANIA (TiO<sub>2</sub>) has three polymorphs—rutile (tetragonal, *P4<sub>2</sub>/mmn*), anatase (tetragonal, *I4<sub>1</sub>/amd*), and brookite (orthorhombic, *Pcab*). Rutile is the only stable phase, whereas anatase and brookite are metastable at all temperatures and transform to rutile on heating.<sup>1</sup> All of these crystalline forms of TiO<sub>2</sub> occur in nature as minerals, whereas methods of synthesis<sup>2</sup> generally produce anatase at low temperatures.

The anatase–rutile phase transformation has been studied by several investigators.<sup>4,7–12</sup> The temperature at which this transformation occurs depends on the reaction atmosphere<sup>4,7,10,11</sup> and various characteristics of anatase powders, such as impurity content,<sup>3,8,9,12–15</sup> particle size,<sup>8</sup> and surface area.<sup>8</sup> A survey of the literature shows that the transformation of anatase powders prepared from different salts<sup>1–6</sup> or by different thermal treatments<sup>8</sup> occurs at different temperatures. For instance, Rao *et al.*<sup>8</sup> gave for this phase transition temperatures between 400° and 1000°C.

The role of impurities and reaction atmospheres on the phase transition has been explained<sup>3,9,11</sup> in terms of the kind of defects that they generate in titania. It has been proposed<sup>16–19</sup> that these defects can be interstitial titanium ions or oxygen vacancies. Interstitial titanium would inhibit the transition<sup>19,21</sup> hindering atomic diffusion,<sup>11</sup> whereas oxygen vacancies would help it because the anatase–rutile transformation involves the rupture of two of the six Ti–O bonds to form new bonds.<sup>7</sup> Then impurities and reaction atmospheres that increase the concentration of interstitial titanium would tend to inhibit the transformation whereas conditions that increase the oxygen vacancy concentration would enhance the transition.<sup>19,21,25</sup> Impurities that accelerate the transformation include alkaline ions,<sup>15</sup> transition-metal ions,<sup>1,3,15</sup> Sb<sup>3+</sup><sup>9</sup> etc., whereas impurities such as Cl<sup>–</sup> (Ref. 12) and SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> (Refs. 8 and 12) have an inhibiting action.

Reaction atmospheres, which lead to loss of lattice oxygen from TiO<sub>2</sub>, can favor the anatase–rutile phase transformation. This oxygen loss involves the formation of defects which can be interstitial titanium ions as well as oxygen vacancies.<sup>16–19</sup> These lattice defects act as color centers, changing the color from a light yellow to gray or dark blue with increasing nonstoichiometry.<sup>20–23</sup> However, this color change is rapidly recovered by heating in air.<sup>20</sup>

The effect of heating upon the rate of anatase–rutile transformation by heating anatase powders in atmospheres with low oxygen potential was first studied by Shannon,<sup>11</sup> who found that the rate is increased in hydrogen atmospheres and decreased under vacuum. Shannon explained his results on the basis of the formation of oxygen vacancies and titanium interstitials, respectively. Later MacKenzie<sup>7</sup> studied the effect of eight reaction atmospheres on the anatase–rutile transition (static air, flowing air, oxygen, Ar, N<sub>2</sub>, steam, vacuum, and H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>). The largest transformation rates were observed in hydrogen, where the rate constant was 10 times larger than in air.<sup>7</sup> MacKenzie<sup>7</sup> suggested that the results were consistent with the degree of nonstoichiometry (i.e., oxygen vacancy concentration) created by each atmosphere.

Reaction atmospheres also affect at least another solid → solid phase transition. This is the tetragonal–monoclinic transformation in ZrO<sub>2</sub>,<sup>24,25</sup> at temperatures where the tetragonal phase is metastable. First Murase and Kato<sup>24</sup> reported that this transition is accelerated by heating in atmospheres with water vapor. Then in our laboratory we found<sup>26</sup> that this transition is enhanced by heating in chlorine atmosphere. In view of this, we decided to investigate the effect of this atmosphere on the anatase–rutile phase transition.

## II. Experimental Procedure

### (1) Starting Powder

Samples of starting TiO<sub>2</sub> powder (Mallinckrodt Chemical Works) were heated in air, in Ar, and in an Ar–Cl<sub>2</sub> mixture. The procedure was as follows: The sample was placed in a quartz crucible hanging in the center of a quartz tube with Ar or an Ar–Cl<sub>2</sub> mixture flowing through (*p*<sub>atm</sub> = 0.066 MPa, 4 L/h at normal temperature and pressure (NTP)). Then the quartz tube was introduced in a preheated vertical electric furnace at the working temperature, kept at that temperature for the selected time, and quenched. Some samples were also heated in air. After each treatment the percentages of both phases, anatase and rutile, were calculated<sup>26</sup> from X-ray diffraction (XRD) measurements (PW 1310/01, Philips Electronic Instruments, Inc., Mahwah, NJ).

The mass changes in the TiO<sub>2</sub>–Cl<sub>2</sub> interaction were investigated at 950°C, by using a high sensitivity thermogravimetric system especially adapted for work with corrosive gases, which is described in detail elsewhere.<sup>27</sup> It consists of an electrobalance (Model 2000, Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA), a gas line, and a data-acquisition system. Samples of about 70 mg were placed in a quartz crucible in flowing Ar. At the working temperature chlorine was injected and then mass changes were continuously measured.

Samples were also observed with scanning electron microscopy (SEM 515, Philips Electronic Instruments) to characterize the microstructural changes associated with each thermal and atmosphere treatment.

### (2) Prechlorinated Samples

At room temperature a TiO<sub>2</sub> sample of 70 mg adsorbed 0.1 wt% of chlorine, as measured by thermogravimetry, after exposure to the Ar–Cl<sub>2</sub> atmosphere for 2 h. This sample was later divided into two groups that we call prechlorinated samples.

D. Smyth—contributing editor



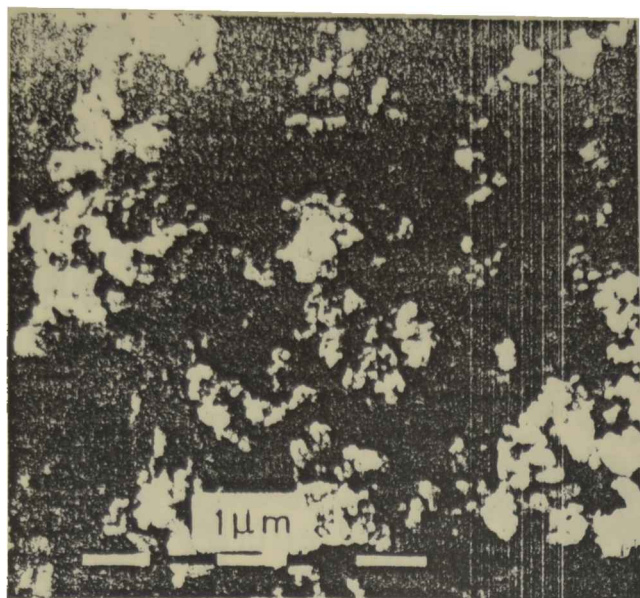


Fig. 1. Microstructure of a particle of starting powder.

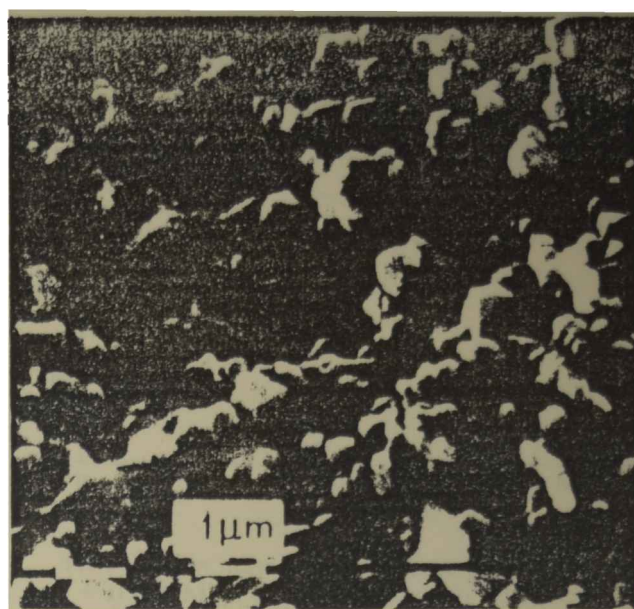


Fig. 2. Starting powder heated in air at 950°C for 24 h.

One group was heated in air at 950°C and the other group heated in flowing argon at the same temperature and observed by SEM.

### III. Results

The starting powder initially contained 95% anatase–5% rutile as determined by XRD and had a specific area of 9.4 m<sup>2</sup>/g, as measured by nitrogen adsorption at 77 K (M 2205, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA). This powder had a particle distribution (estimated by SEM) from about 60 μm to smaller than 1 μm. Figure 1 shows that these particles were actually agglomerates composed of very small grains which had a mean size of about 0.2 μm. We shall discuss the microstructural changes of the TiO<sub>2</sub> powder in terms of the evolution of these grains.

#### (1) Heating in Air and Argon Atmospheres of Starting Powder

To compare the effect of chlorine on the phase transformation with the same treatment in air, a heating of TiO<sub>2</sub> in air was performed to serve as the control group. Samples were heated in air at 950°C for periods of 4, 24, and 48 h (Table I). The anatase–rutile phase transformation was not observable in the first 4 h, and more than 48 h was needed for full transformation. In addition to the phase transformation, microstructural changes took place. Figure 2 shows that after heating for 24 h the grains have grown but the grain size is not uniform, ranging from 0.2 to 1 μm. We also observed some faceted grains and no sintering of material. Heating in air after 4 h did not produce observable changes in the microstructure of the anatase powders.

We also verified that anatase samples heated in argon for 4 h at 950°C did not undergo either transformation or microstructural changes.

#### (2) Heating in Ar–Cl<sub>2</sub> Atmosphere of Starting Powder

Samples were heated in an Ar–Cl<sub>2</sub> flowing mixture for 10 min at different temperatures. The results are shown in Fig. 3. It can be seen that at 950°C practically all anatase transforms to

rutile (see also Table I). A comparison between data of Table I shows the transformation in an Ar–Cl<sub>2</sub> atmosphere at 950°C is about 300 times faster than in air. Moreover, this heating in Ar–Cl<sub>2</sub> atmospheres at 950°C led to strong changes in the microstructure of the particles (Figs. 4 and 5). Figure 4 shows that the mean grain size was greater than the size developed by heating in air. It should also be noted that large faceted grains of up to 8 μm were observed (Fig. 5). A sample was also heated at 950°C in Ar–Cl<sub>2</sub> atmosphere for 1 h. The microstructure of this sample, which was 100% rutile, is shown in Fig. 6. In this case, the grains were much more uniform in size (2 to 3 μm), and they were agglomerated.

By thermogravimetric analysis we found that the TiO<sub>2</sub>–Cl<sub>2</sub> interaction at 950°C involved a linear rate of mass loss as shown in Fig. 7.

#### (3) Heating in Ar and Air Atmosphere of Prechlorinated Samples

The results of heating prechlorinated samples are summarized in Table II and represented in Fig. 8. It can be seen that at 950°C all of the prechlorinated samples of anatase transformed in minutes to rutile in argon, whereas virtually no transformation was observed for the prechlorinated samples heated in air at 950°C. In addition, the prechlorinated samples heated in Ar showed a noticeable color change from the original white to a deep gray that was not observed in the starting powder after heating in Ar for 4 h. However, the white color was recovered

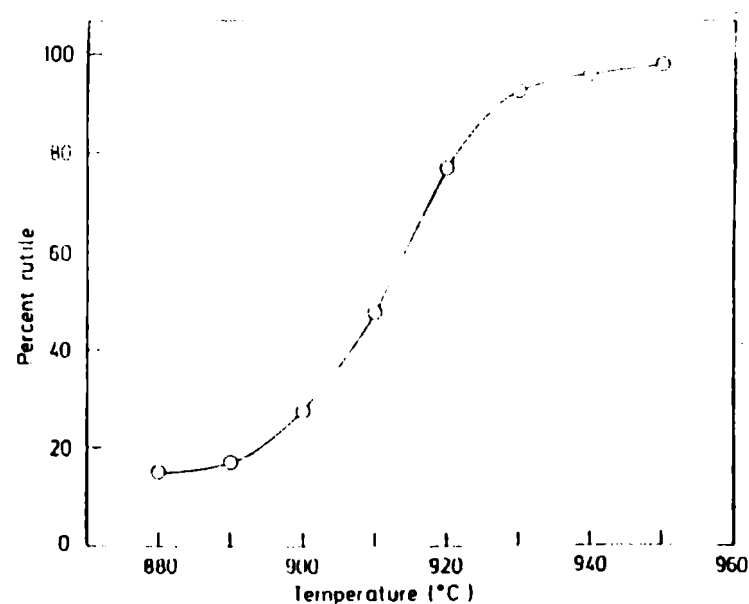


Fig. 3. Percent rutile in the starting powder (initially 5% rutile) vs temperature in Ar–Cl<sub>2</sub>. Reaction time: 10 min.

Table I. Effect of Heating of the Starting Powder (Initially 5% Rutile) on the Phase Transition at 950°C

Atmosphere	Time	Rutile (%)
Air	4 h	5
Air	24 h	65
Air	48 h	92
Ar	4 h	5
Ar–Cl <sub>2</sub>	10 min	99



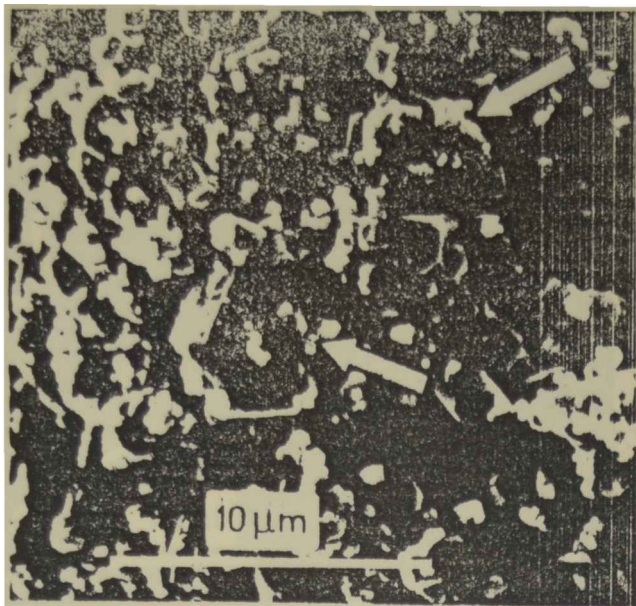


Fig. 4. Starting powder heated in Ar-Cl<sub>2</sub> at 950°C for 10 min.

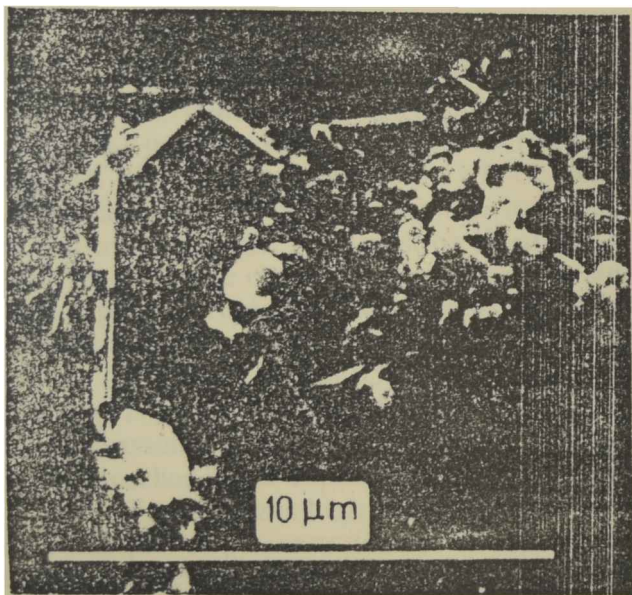


Fig. 5. Crystal with characteristic habit of rutile formed after heating in chlorine atmosphere at 950°C for 10 min.

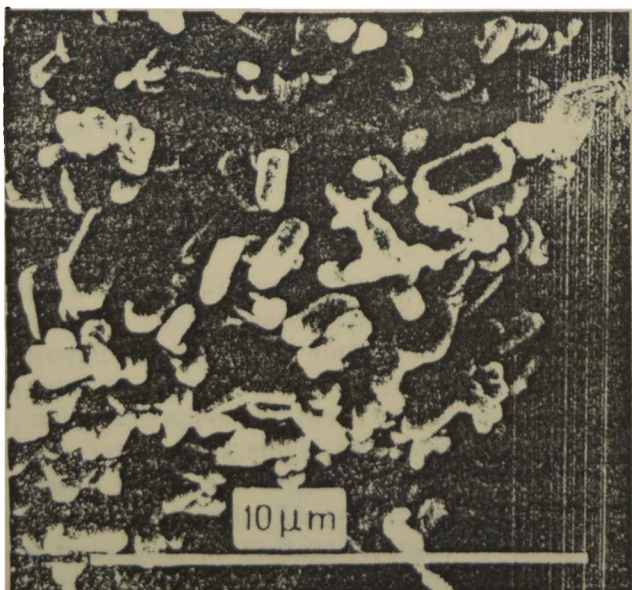


Fig. 6. Starting powder heated in Ar-Cl<sub>2</sub> at 950°C for 1 h.

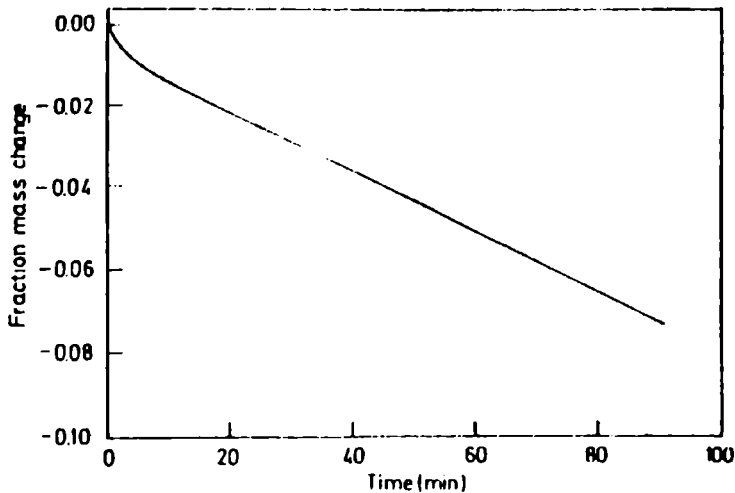


Fig. 7. TiO<sub>2</sub> fraction mass change vs time for TiO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> reaction at 950°C ( $p_{\text{Cl}_2}$  = 0.066 MPa, 4 l/h NTP).

when these gray samples were heated a few minutes in air at 950°C. Prechlorinated samples heated in air did not change from their original white color.

Figure 9 shows the microstructure of the prechlorinated sample heated in Ar for 1 h. The grains grew uniformly up to 1 μm and showed an initial sintering state that was not seen in the starting powder after heating in air or in Ar in the first 4 h.

IV. Discussion

(1) Role of TiCl<sub>4</sub>(g) on the Phase Transition

The results show that our anatase powder in air transforms to rutile more slowly than other anatase powders.<sup>2,4,12</sup> On the other hand, the transition enhancement in chlorine is considerably higher than that produced by other atmospheres.<sup>7</sup> The comparison between the microstructural changes occurring in chlorine (Figs. 4, 5, and 6) and in air (Fig. 2) suggests that the

Table II. Effect of Heating of Prechlorinated Samples (Initially 5% Rutile with 0.1 wt% Adsorbed Cl<sub>2</sub>) at 950°C

Atmosphere	Time (min)	Rutile (%)
Air	8	8
Air	30	9
Air	60	10
Ar	0	9
Ar	30	47
Ar	60	66
Ar	60	67

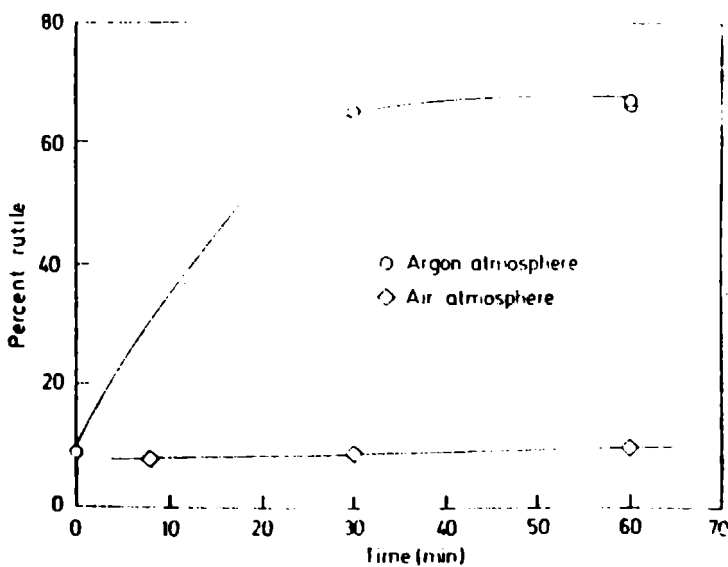


Fig. 8. Percent rutile in prechlorinated samples heated at 950°C in air and Ar atmospheres.



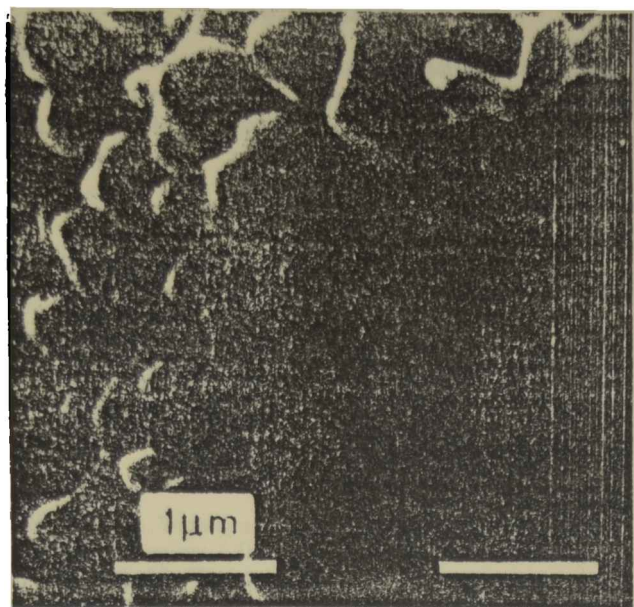
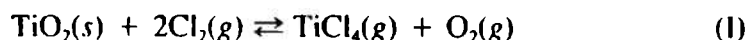


Fig. 9. Prechlorinated sample heated in Ar at 950°C for 1 h.

mechanism of mass transport in a chlorine atmosphere is different from that in air. Mass transport in samples heated in air is primarily by solid-state diffusion, whereas in a chlorine atmosphere an alternative mechanism through gaseous phase could be operative. At the working temperature  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  is formed according to



The mass loss determined by thermogravimetry (Fig. 7) must be interpreted by this reaction because products are continuously removed by gas flow during the  $\text{TiO}_2\text{--Cl}_2$  reaction at 950°C. A simple calculation based on the mass loss rate of  $\text{TiO}_2$  indicates that in the exit gas  $P_{\text{TiCl}_4}$  must be about  $2.0 \times 10^{-5}$  MPa. However, the value of  $P_{\text{TiCl}_4}$  in the atmosphere surrounding the  $\text{TiO}_2$  powder could be greater than that calculated. Available information<sup>29</sup> on the Gibbs energy change for reaction (I) allows one to calculate that at 950°C the equilibrium pressure of  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  is approximately  $3.5 \times 10^{-4}$  MPa (for  $p_{\text{Cl}_2} = 0.066$  MPa and assuming a  $p_{\text{O}_2}$  in Ar of  $5 \times 10^{-6}$  MPa). Therefore, the  $P_{\text{TiCl}_4}$  reached in our experiments is between these two values. This  $\text{TiCl}_4$  pressure is high enough to generate significant vapor transport as demonstrated by Readey and Readey.<sup>29</sup> They found that the formation of  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  during heating of  $\text{TiO}_2$  in  $\text{HCl}$  atmospheres is responsible for little or no densification and for a grain growth faster than in air, which is in agreement with our results (Figs. 4, 5, and 6). In addition, a comparison of the microstructure of samples heated for 1 h in  $\text{Ar--Cl}_2$  atmosphere (Fig. 6) indicates that the grains have shapes and sizes similar to those observed by Readey and Readey<sup>29</sup> in  $\text{TiO}_2$  after heating in  $\text{HCl}$  atmospheres for several hours.

Considering this vapor transport phenomenon, the role of the chlorine on the anatase–rutile phase transition is interpreted by the following reactions:



where rutile is formed from reaction (III) because it is the thermodynamically stable phase. The formation and growth of rutile through vapor phase is further supported by crystal formation with its typical crystalline habit.<sup>30,31</sup> It is observed in Fig. 4, where the upper and lower arrows indicate a tetragonal prismatic crystal and a single twin crystal, respectively. For major clarity we include Fig. 5, which shows another large prismatic crystal of rutile. These prismatic and twin habits are different from those for anatase crystals, which are commonly octahedral in habit.<sup>30,31</sup> Since the crystalline habit of a substance may only be assumed from melt, solution, or vapor growth,<sup>32</sup> we must conclude that under our experimental conditions these

rutile crystals (Figs. 4 and 5) have only been grown from the vapor phase, in agreement with reaction (III).

To conclude the present section, the anatase–rutile transition in chlorine is favored by the formation of  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  that leads to the formation and growth of rutile nuclei on the solid surface. Thus the effect of chlorine atmosphere might be interpreted as an anatase–dissolution rutile–recrystallization mechanism.

## (2) Effect of Adsorbed Chlorine on the Phase Transition

The results of the heat treatments of the prechlorinated samples show that even small amounts of chlorine enhance the phase transition. In this case the  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  formation is negligible. Therefore, adsorbed chlorine accelerates the phase transition through a mechanism that is not related to vapor transport.

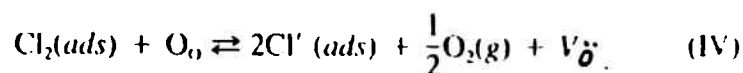
In order to interpret this additional mechanism we must emphasize two facts related to the prechlorinated samples heated in Ar: their color change from white to gray (and the subsequent recovery of white color after heating in air) and their microstructural changes, which are primarily due to solid-state diffusion.

The color change indicates oxygen loss from  $\text{TiO}_2$  to form lattice defects, which can be interstitial titanium ions or oxygen vacancies, as indicated before. We think that they are oxygen vacancies because of rapid phase transformation that accompanies the color change from white to gray. This possibility is in agreement with the current hypothesis on the enhancement of phase transition due to the rupture of  $\text{Ti--O}$  bonds.<sup>3,7,9</sup>

The microstructure of the prechlorinated sample heated 1 h in Ar (Fig. 9) is different from that of the starting powder either heated for 24 h in air (Fig. 2) or heated in chlorine atmosphere (Figs. 4, 5, and 6). In this gray sample a uniform grain growth with sintering has occurred, which is consistent with the formation of oxygen vacancies. In fact, it has been observed<sup>33</sup> that formation of oxygen vacancies in anatase samples heated in low oxygen potential atmospheres lead to a rapid grain growth. This is due to the fact that solid diffusion in  $\text{TiO}_2$  is controlled by oxygen diffusion.<sup>16</sup> Thus we conclude that adsorbed chlorine would enhance the phase transition by formation of oxygen vacancies that should occur when prechlorinated samples are heated.

Our observations are in full agreement with those of Kibblewhite *et al.*,<sup>34</sup> who have reported that  $\text{MgO}$  underwent color change from white to beige, sintering and evolution of oxygen, when it was heated under vacuum with adsorbed chlorine. This effect has been explained on the basis of charge transfer between the oxygen lattice and the acceptor halogen molecules.<sup>34–36</sup> Oxygen loss by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface chlorine reaction has also been reported<sup>36</sup> and interpreted in terms of high-reactivity surface oxygen.

By analogy with these results we conclude that adsorbed chlorine, which is not easily removed from the surface  $\text{TiO}_2$  by heating at high temperatures,<sup>37</sup> should react with oxygen to form oxygen vacancies on the surface. As occurs in reduced  $\text{TiO}_2$ <sup>22</sup> the surface vacancies would rapidly migrate in the bulk enhancing the anatase–rutile phase transition both in the surface and in the bulk. The proposed mechanism can be represented by the following reaction:



where the abbreviation *ads* means an adsorbed state and the other symbols correspond to Kröger and Vink notation.<sup>38</sup> The possibility of  $\text{Cl}'(\text{ads})$  diffusing into the bulk and filling the vacancies is not known and more research should be done on this subject.

The formation of oxygen vacancies allows one to interpret that the prechlorinated samples heated in air transform only a little and do not become gray (Fig. 8 and Table II). This result is in agreement with the formation of few surface oxygen vacancies, because of the rapid reaction between these and the oxygen of the air.

## V. Conclusions

The accelerating effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile phase transformation involves two mechanisms that probably occur simultaneously: vapor mass transport and oxygen vacancy formation. The first generates nucleation and growth on the solid surface, and the second, nucleation and growth in the bulk. When vapor transport is negligible, the primary mechanism is based on oxygen vacancies.

**Acknowledgments:** We thank J. P. Abriata, A. Fernández Guillermet, and D. O. Serafini for helpful discussions and A. Montemayor for her invaluable help with writing this manuscript.

## References

- <sup>1</sup>C. N. R. Rao, S. R. Yoganarasimhan, and P. A. Faeth, "Studies on the Brookite-Rutile Transformation," *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 504-10 (1961).
- <sup>2</sup>L. H. Edelson and A. M. Glaeser, "Role of Particle Substructure in the Sintering of Monosized Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [4] 225-35 (1988).
- <sup>3</sup>R. D. Shannon and J. A. Pask, "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [8] 391-98 (1965).
- <sup>4</sup>A. W. Czanderma, C. N. Ramachandra Rao, and J. M. Honig, "The Anatase-Rutile Transition: I. Kinetics of the Transformation of Pure Anatase," *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1069-73 (1958).
- <sup>5</sup>Y. Suwa, M. Inagaki, and S. Naka, "Polymorphic Transformation of Titanium Dioxide by Mechanical Grinding," *J. Mater. Sci.*, **19** [5] 1397-405 (1984).
- <sup>6</sup>Y. Oguri, R. E. Riman, and H. K. Bowen, "Processing of Anatase Prepared from Hydrothermally Treated Alkoxy-Derived Hydrous Titania," *J. Mater. Sci.*, **23** [8] 2897-904 (1988).
- <sup>7</sup>K. J. D. MacKenzie, "The Calcination of Titania: VI. The Effect of Reaction Atmosphere and Electric Fields on the Anatase-Rutile Transformation," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74** [4] 121-25 (1975).
- <sup>8</sup>S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao, "Mechanism of Crystal Structure Transformations: III. Factors Affecting the Anatase-Rutile Transformation," *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1579-89 (1962).
- <sup>9</sup>R. A. Eppler, "Effect of Antimony Oxide on the Anatase-Rutile Transformation in Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [4] C-64-C-66 (1987).
- <sup>10</sup>F. W. Vahldick, "Phase Transition of Titanium Dioxide under Various Pressures," *J. Less Common Met.*, **11** [2] 99-110 (1966).
- <sup>11</sup>R. D. Shannon, "Phase Transformation Studies in TiO<sub>2</sub>, Supporting Different Defect Mechanisms in Vacuum-Reduced and Hydrogen-Reduced Rutile," *J. Appl. Phys.*, **35** [11] 3414-16 (1964).
- <sup>12</sup>C. N. R. Rao, A. Turner, and J. M. Honig, "Some Observations Concerning the Effect of Impurities on the Anatase-Rutile Transition," *J. Phys. Chem. Solids*, **11** [1-2] 473-75 (1959).
- <sup>13</sup>W. E. Sullivan and J. R. Coleman, "Effect of Sulfur Trioxide on the Anatase-Rutile Transformation," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 645-61 (1962).
- <sup>14</sup>Y. Iida and S. Osaki, "Grain Growth and Phase Transformation of Titanium Oxide During Calcination," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [3] 120-27 (1961).
- <sup>15</sup>K. J. D. MacKenzie, "The Calcination of Titania: IV. The Effect of Additives on the Anatase-Rutile Transformation," *J. Br. Ceram. Soc.*, **74** [2] 29-34 (1975).
- <sup>16</sup>P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- <sup>17</sup>K. Koshino, N. L. Peterson, and C. L. Wiley, "Diffusion and Point Defects in TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. Solids*, **46** [12] 1397-411 (1985).
- <sup>18</sup>J. F. Marucco and P. Lemasson, "Thermogravimetric and Electric Study of Non-Stoichiometric Titanium Dioxide TiO<sub>2-x</sub>, Between 800 and 1100 °C," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 363-67 (1981).
- <sup>19</sup>P. Kofstad, "Thermogravimetric Studies of the Defect Structure of Rutile (TiO<sub>2</sub>)," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579-86 (1962).
- <sup>20</sup>Y. L. Sander, "The Adsorption and the Magnetic Ortho-Para Conversion of Hydrogen on Diamagnetic Solids. I. Some Experiments in Surface Paramagnetism," *J. Phys. Chem.*, **58**, 54-57 (1954).
- <sup>21</sup>R. G. Breckenridge and W. R. Hosler, "Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors," *Phys. Rev.*, **91** [4] 793 (1953).
- <sup>22</sup>P. C. Richardson, R. Rudham, Ad. Bullett, and K. P. Wagstaff, "Low Temperature Parahydrogen Enrichment on Non-Stoichiometric Rutile," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68** [12] 2203-10 (1972).
- <sup>23</sup>F. P. Cornaz, J. H. C. van Hooff, F. J. Pluijm, and G. C. A. Schuit, "Surface Co-ordination of Oxygen-Deficient TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> as Revealed by ESR Measurements," *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 290-304 (1966).
- <sup>24</sup>Y. Murase and E. Kato, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [3] 196-200 (1983).
- <sup>25</sup>D. M. Pasquevich and E. Lovey, "Structural and Microstructural Changes in Zirconia in Dilute Chlorine Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [9] 1664-67 (1989).
- <sup>26</sup>R. A. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, **29** [5] 760-62 (1957).
- <sup>27</sup>D. M. Pasquevich and A. Caneiro, "A Thermogravimetric Analyzer for Corrosive Atmospheres and Its Application to the Chlorination of ZrO<sub>2</sub>-C Mixtures," *Thermochim. Acta*, **156**, 275-83 (1989).
- <sup>28</sup>JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, **1**, 14, (1985).
- <sup>29</sup>M. J. Readey and D. H. Readey, "Sintering TiO<sub>2</sub> in HCl Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [12] C-358-C-361 (1987).
- <sup>30</sup>L. G. Berry and B. Mason, *Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations*, pp. 371-73. W. H. Freeman, San Francisco, CA, 1959.
- <sup>31</sup>E. S. Dana and W. E. Ford, *A Textbook of Mineralogy*, 4th ed.; Part V, p. 498. Wiley, London, 1932.
- <sup>32</sup>B. R. Pamplin (Ed.), *International Series on the Science of the Solid State*, 2nd ed.; Vol. 16, Crystal Growth. Pergamon Press.
- <sup>33</sup>K. J. D. MacKenzie and P. J. Melling, "The Calcination of Titania: II. Influence of Atmosphere on Crystal Growth in Anatase Powders," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73** [6] 179-83 (1974).
- <sup>34</sup>J. F. J. Kibblewhite and A. J. Tench, "Reaction of Halogens with Oxide Surfaces," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **70** [1] 72-83 (1974).
- <sup>35</sup>A. J. Tench and J. F. J. Kibblewhite, "Charge Transfer at Oxide Surfaces: The Adsorption of Chlorine and Oxygen on MgO," *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 220-22 (1972).
- <sup>36</sup>F. Réti, I. Bertóti, G. Mink, and T. Székely, "Surface Reactions of Chlorine with  $\gamma$ -Alumina," *React. Solids*, **3**, 329-36 (1987).
- <sup>37</sup>P. Jackson and G. D. Parfitt, "Infrared Study of the Surface Properties of Rutile, Water and Surface Hydroxyl Species," *Trans. Faraday Soc.*, **67** [8] 2469-83 (1971).
- <sup>38</sup>F. A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Wiley, New York, 1964.

## **ANEXO 2**

### **CURRICULUM VITAE**

#### **1) DATOS PERSONALES:**

Apellidos y nombres: Andrade Gamboa Julio José

Lugar y fecha de nacimiento: La Plata, (Pcia. de Bs. As.); 09/01/58.

DNI N° : 11 607 431.

Nacionalidad: Argentino.

Estado Civil: casado.

Domicilio real: Chacay s/n. B Pinar de Festa, (8400) Bariloche, R. N.

Domicilio laboral: Centro Atómico Bariloche (CAB), Av. Ezequiel Bustillo Km 9,500 y Centro Regional Universitario Bariloche (CRUB, UNC), Barrio Jardín Botánico, Bariloche, R. N.

Domicilio postal: idem domicilio laboral (fax CAB: 0944-61006).

#### **2) TÍTULOS OBTENIDOS**

BACHILLER, expedido por el Instituto Privado San Francisco de Asís de Villa Elisa (Bs. As.) el día 5 de diciembre de 1975.

QUÍMICO (ciclo básico del Doctorado en Ciencias Químicas, Plan 1963), expedido por la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP el día 13 de marzo de 1986.

LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS (orientación Físicoquímica), Plan 1963, expedido por la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP el día 8 de abril de 1986.

### **3) ANTECEDENTES**

#### **3.A) DOCENTES Y EDUCATIVOS**

##### **3.A.1) SECUNDARIOS**

En el CPEM N 14 de Aluminé (Neuquen):

Profesor interino en:

Matemática de 1 (5 hs.). Período: 26/05/87 al 22/02/88.

Matemática de 2 (5 hs.). Período: 26/05/87 al 22/02/88.

Ciencias Fisicoquímicas de 2 (3 hs.). Período: 26/02/87 al 22/02/88.

Merceología de 4 (4 hs.). Período: 26/05/87 al 22/02/88.

Matemática de 2 (Nocturno, 4 hs.). Período: 06/07/87 al 22/02/88.

##### **3.A.2) UNIVERSITARIOS**

###### **3.A.2.1) CARGOS DOCENTES**

En la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, Catedra de Introducción a la Química:

Ayudante Alumno ad honorem desde marzo de 1978 hasta agosto de 1979 y desde marzo de 1982 hasta mayo de 1983.

Ayudante alumno rentado desde septiembre de 1979 hasta diciembre de 1980 y desde mayo de 1983 hasta febrero de 1986.

Ayudante diplomado rentado (Interino) dedicación simple (dos cargos), desde febrero y mayo de 1986 hasta Marzo de 1987.

En la Facultad de Agronomía de la UNLP, Cátedra de Química General e Inorgánica:

Ayudante diplomado rentado (Interino), dedicación simple, desde abril de 1986 hasta marzo de 1987.

En el Centro Regional Universitario (CRUB) de la Universidad Nacional del Comahue (UNC):

Ayudante de primera rentado (Interino), dedicación simple de la Cátedra de Química Inorgánica y Orgánica, desde septiembre de 1988 hasta marzo de 1991.

Asistente de docencia a cargo (Interino), dedicación simple, de la Catedra de Química Orgánica, desde abril de 1991 y actualmente en funciones.

### 3.A.2.2) CURSOS DICTADOS

Docente *ad honorem* del curso "Primeras Jornadas de Capacitacion de Docentes Primarios en Ciencias Fisicas y Naturales", dictado durante el mes de octubre de 1984 en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Organizador y docente *ad honorem* del curso "Inserción en la Vida Universitaria", para alumnos ingresantes a las carreras de Química, Bioquímica y Farmacia, dictado durante el mes de abril de 1985 en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Docente *ad honorem* de Química. Curso introductorio. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP (febrero-marzo de 1986).

Docente *ad honorem* del curso capacitación de docentes secundarios "Estructura y estado de agregación de la materia y diseño de materiales", dictado durante los meses de septiembre y octubre de 1986 en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Profesor *ad honorem* de Química. Curso de nivelación. Facultad de Agronomía. UNLP (febrero-marzo de 1987).

Organizador y docente de la materia "Química" del curso de ingreso a las carreras del CRUB, UNC, dictado en dicho centro durante los meses de febrero y marzo de 1989.

Ayudante de "Tópicos de termodinámica", dictada por el Dr José P. Abriata como parte del temario del Curso de "Física del Solido. Superconductividad". Escuela Nacional IB-CONICET, desarrollado en el mes de septiembre de 1990 en el Centro Atómico Bariloche.

Organizador y docente de la materia "Química" del curso de ingreso a las carreras del CRUB, UNC, dictado en dicho centro durante los meses de febrero y marzo de 1991.

Profesor de la materia "Química" del curso de ingreso a las carreras del CRUB, UNC, dictado en dicho centro durante los meses de febrero y marzo de 1992.

Profesor de la materia "Química" del curso de ingreso a las carreras del CRUB, UNC, dictado en dicho centro durante los meses de febrero y marzo de 1993.

Profesor de la materia "Química" del curso de ingreso a las carreras del CRUB, UNC, dictado en dicho centro durante los meses de febrero y marzo de 1994.

### 3.A.2.3) PUBLICACIONES

#### Revistas periódicas

"La experimentacion como base del aprendizaje. Visualización de las propiedades elementales de las soluciones acuosas". Andrade Gamboa J. J., Donati E. R., Stradella O G., Jubert A. H. *Revista Chilena de Educación Química*, **11**, 3, 15 (1986).

"Introducción experimental al concepto de cifras significativas". Donati E. R., Andrade Gamboa J. J., Stradella O. G., Jubert A. H., *Revista Chilena de Educación Química*, **11**, 3, 18 (1986).

"¿Ambigüedades en el balanceo de ecuaciones redox ?". Andrade Gamboa J. J., Donati E. R., Jubert A. H., *Revista Chilena de Educación Química*, **12**, 1, 37 (1987).

"Algo sobre la inexistencia de ecuaciones con estequiometría confusa". Donati E. R. Andrade Gamboa J. J., Jubert A. H., *Revista Chilena de Educación Química*, **12**, 2, 29 (1987).

"Sobre los nombres de las cantidades quimicas. Una nueva nomenclatura". Stradella Omar G., Donati Edgardo R, Andrade Gamboa Julio J., Jubert Alicia H. *Anuario Latinoamericano de Educación Química* **1**, 25 (1988).

"Una introduccion experimental a la cinética química". Donati E. R., Andrade Gamboa J. J., Hernandez B. *Anuario Latinoamericano de Educación Química*. **3**, 29 (1990).

"Metodología de trabajo en investigación educativa en un curso universitario de química básica". Andrade Gamboa Julio J., Donati Edgardo R., Jubert Alicia H., Stradella Omar G., *Enseñanza de las Ciencias*, **7**, [3], 306 (1989)



"La utilidad de las analogías en la enseñanza de las ciencias en base a una posible clasificación". Donati Edgardo Ruben, Andrade Gamboa Julio José, *Enseñanza de las Ciencias*, 8, [1], 89 (1990).

"Uso de un modelo sencillo para la enseñanza de equilibrio químico. Edgardo Donati, Alicia Jubert y Julio Andrade Gamboa. *Anuario Latinoamericano de Educación Química*, 2, 259 (1992).

"Uso de modelos en la enseñanza de las ciencias". Donati E., Andrade Gamboa J. y Jubert A. *Enseñanza de las Ciencias*, 55, Numero extra (IV Congreso), 1993.

"Algunos desconceptos en la enseñanza de la estequiometría". Edgardo Donati, Julio Andrade Gamboa y Alicia Jubert. *Anuario Latinoamericano de Educación Química*, 3, 149 (1993).

"Un modelo calorimétrico". Andrade Gamboa Julio J. y Donati Edgardo R., *Revista Chilena de Educación Química* (en prensa).

"Transferencia de calor en base a un modelo calorimétrico". Donati Edgardo R. y Andrade Gamboa Julio J., *Revista Chilena de Educación Química* (en prensa).

"Uso de graficos como metodología alternativa en la conceptualización de temas en química", Edgardo Donati, Daniel Mártire y Julio Andrade Gamboa. (A consideracion en la *Revista Chilena de Educación Química*)

"Curso de ingreso en química a la Universidad: un espacio de revisión y aprendizaje conceptual". Andres Raviolo y Julio Andrade Gamboa. (aceptado en *Enseñanza de las Ciencias*).

"La ensenanza de la Fisicoquímica elemental a partir de su base conceptual". Andrade Gamboa Julio J y Donati Edgardo R. (en elaboracion).

"Realidades, representaciones y desconceptos en química". Julio Andrade Gamboa, Edgardo Donati y Daniel Martire. (en eleboracion)

### **Otras publicaciones**

Química Orgánica. Licenciatura en Biología. Guía de trabajos prácticos. Centro Regional Universitario Bariloche. UNC. Julio Andrade Gamboa y Ana E. Bohe (edición de los autores).

### **3.A.2.4) CONGRESOS**

**Primer Congreso Argentino y Latinoamericano de Educación en la Química (CEQ-1). Cosquín. Córdoba. Argentina. 20 al 23 de Agosto de 1986:**

"Introducción experimental al concepto de cifras significativas". Donati E. R., Andrade Gamboa J. J., Stradella O. G., Jubert A. H. Depto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

"La experimentación como base del aprendizaje. Visualización de las propiedades elementales de las soluciones acuosas". Andrade Gamboa J. J., Donati E. R., Stradella O. G., Jubert A. H. Depto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

"El método científico como metodología de trabajo". Castro M. G., Morano I., Andrade Gamboa J. J., Donati E. R., Stradella O. G., Jubert A. H. Depto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

"Sobre los nombres de las cantidades químicas. Una nueva nomenclatura". Stradella O. G., Donati E. R., Andrade Gamboa, J. J., Jubert A. H. Depto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

**Primer Seminario Sobre Metodología, Actualización y Perfeccionamiento para la Enseñanza de la Química, auspiciado por la IUPAC. Diciembre de 1986. INIFTA. La Plata. Buenos Aires. Argentina:**

Video tape: "Gases. Nociones básicas (23 minutos). Donati E. R., Andrade Gamboa J. J., Stradella O. G., Jubert A. H. Depto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP (Grabación efectuada en el CERLAP. La Plata. Bs. As.).

**Ninth International Conference of Chemical Education. San Pablo. Brasil. July 1987:**

Video tape "Gases. Basic notions" (ver referencia arriba)

**VI Reunión Nacional de Educación en la Química. UNT., Tucuman. Argentina, 20-23 de septiembre de 1992**

Trabajos presentados:

"metodologías alternativas para la coceptualización de temas de química". Edgardo Donati y Julio Andrade Gamboa.

"Uso de un modelo sencillo para la enseñanza de equilibrio químico". Edgardo Donati, Julio Andrade Gamboa y Alicia Jubert.

Co-organizador del cursillo "Construyendo un curso singular en quimica" (duracion 5 hs.).

**Congreso de la NARST. Anaheim, California, USA, 26 al 29 de marzo de 1994:**

aceptacion de los siguientes trabajos:

"Un modelo calorimétrico". Andrade Gamboa J. J. y Donati E. R.

"La conceptualización de problemas en quimica". Donati E. R., Andrade Gamboa J. J. y Mártire D. O.

"Experiencias sencillas sobre solubilidad y Kps". Martire D. O., Carino M., Andrade Gamboa J. J. y Donati E. R.

"Los desconceptos inducidos en la enseñanza de la química". Donati E. R., Mártire D. O y Andrade Gamboa J. J.

### **3.A.2.5) PROYECTOS DE EXTENSION**

"Elaboración de cuadernillos para una mejor enseñanza de la química en el nivel medio". Andres Raviolo y Julio Andrade Gamboa. Centro Regional Universitario Bariloche (aprobado por la UNC).

## **3.B) CIENTIFICOS**

### **3.B.1) CURSOS TOMADOS**

Aprobación del curso "Cinética de reacciones rápidas" (30 hs. de teoría y 16 hs. de trabajos prácticos), dictado por los Dres. Alberto Capparelli y Mario Félix, del 3 de mayo al 12 de julio de 1983 en el INIFTA, La Plata, Bs. As.

Aprobación de los trabajos prácticos del curso de post-grado "Cristalografía" (8 hs. semanales), dictado por el Dr. Oscar Piro del 14 de febrero al 4 de mayo de 1989, en el Depto. de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Aprobación del curso "Microscopía electrónica de transmisión y barrido" (30 hs. de teoría y 30 hs. de trabajos prácticos), dictado desde el 13 al 25 de noviembre de 1989 en el Centro Atómico Bariloche por el Dr. Francois Louchet y el Ing. Jacques Garden del Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica del Instituto Politécnico de Grenoble, Francia y el Dr. Francisco Lovey del Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Aprobación de los siguientes módulos del X Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, auspiciado por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico OEA-CNEA y llevado a cabo en la Gerencia de Desarrollo, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Bs. As.: "Introducción a la Metalurgia" (40 hs. de clases teóricas y 40 hs. de clases prácticas), dictado por el Dr. José Ovejero Garcia (CAC) y la Dra. Ana María Fortis (CAC) (28-2 al 13-3-90).

"Termodinámica" (50. hs de clases teóricas y 50 hs. de clases prácticas), dictado por la Ing. Teresa Perez (FUDETEC) y el Dr. Armando Fernandez Guillermet (CONICET-CAB) (14-3 al 29-3-90).

"Instrumentación" (28 hs. de clases teóricas y 28 hs. de clases prácticas), dictado por el Prof. Daniel Saulino (CAC) y el Sr. Adolfo Marxsen (CAC) (30-3 al 9-4-90).

Aprobación del curso "Metodo de Rietveld para refinamiento de estructuras de diagramas de difracción de polvos", dictado en el LANADI (CONICET-UNLP), La Plata, del 6/12 al 10/12/93, por la Dra. Graciela Punte y el Lic. Andres Goeta.

### **3.B.2) BECAS**

Beca A-1 CNEA (octubre/87-octubre/89). Lugar de trabajo: Gerencia SUCOTEI, Centro Atómico Bariloche. Tareas: apoyo a la investigación científica.

Beca A-1 de doctorado CNEA (desde octubre/89). Lugar de trabajo: División Fisicoquímica de materiales, Centro Atómico Bariloche. CNEA. Tareas desarrolladas: estudios cristalográficos y termodinámicos en el sistema La-Sr-Cu-O. actual: estudios cinético-químicos de la interacción entre cloro y óxidos refractarios en presencia y ausencia de carbono (tesis doctoral a presentarse ante la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP en octubre de 1994).

Beca de Perfeccionamiento de CONICET (a partir del 1 de abril de 1994): tema de trabajo: Estudio del mecanismo de cloración de óxidos metálicos en presencia de carbono (Director: Dr. Daniel M. Pasquevich, Codirector: Dra. Alicia H. Jubert. Lugar de trabajo: Centro Atómico Bariloche. CNEA. )

### 3.B.3) PUBLICACIONES

"Thermogravimetric investigation of the oxygen content as a function of oxygen partial pressure in La Sr CuO at 1173tK". A Caneiro, D. Serafini, J. P. Abrianta and J. Andrade Gamboa. *Solid State Commun.* **75**, 915 (1990).

"On the role of carbon in carbochlorination of refractory oxides. D. M. Pasquevich, J. Andrade Gamboa and A. Caneiro, *Thermochim. Acta*, **209** (1992) 209-222.

"Effect of chlorine atmosphere in the anatase-rutile transformation". J. Andrade Gamboa and D. M. Pasquevich. *J. Amer. Ceram Soc.*, **75** [11]2934-2938(1992)

"Carbon fraction effect on the chlorination of TiO<sub>2</sub>-carbon mixtures". J. Andrade Gamboa and D. M. Pasquevich. (en redacción)

"Kinetic effects on the fast stage of carbochlorination of TiO<sub>2</sub>". Julio Andrade Gamboa and D. M. Pasquevich (en redacción).

### 3.B.4) CONGRESOS

**"I Jornadas Argentinas en Ciencia de los Materiales". Mar del Plata, 25, 26 y 27 de marzo de 1991:**

"Efecto de la atmósfera en las transiciones de fase en el estado sólido". Pasquevich Daniel y Andrade Gamboa Julio. División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"VII Congreso Argentino de Fisicoquímica". Córdoba, 22 al 25 de abril de 1991:**

"Cambios morfológicos de los sólidos durante la cloración de óxidos refractarios". Sivia M. Dutrús, Julio Andrade Gamboa y Daniel M. Pasquevich. (\*) Sección Caracterización de Materiales y (\*\*) División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

"Análisis cinético de la cloración del óxido de titanio". Julio Andrade Gamboa y Daniel M. Pasquevich. División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"Segundo Congreso Iberoamericano en Metalurgia e Ingeniería de Materiales" (IBEROMET II, México, 8 al 14 de noviembre de 1992):**

"Una Etapa en la Metalurgia Extractiva de Metales. Cloración de sus Minerales en Presencia de Carbono". Daniel M. Pasquevich y Julio Andrade Gamboa (aceptado por el comité de evaluación de dicho evento).

**"XVI Jornadas Metalúrgicas SAM '92". Rosario, 11 al 14 de mayo de 1992:**

"Metalurgia extractiva de Zr y Ti: estudios cinéticos de la reacción de carbocloración y su aplicación a metales como Ta, Nb, Se, Te, etc.". Julio Andrade Gamboa y Daniel M. Pasquevich. División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"VIII Congreso Argentino de Fisicoquímica". Mar del Plata, 19 al 22 de abril de 1993:**

"Un modelo para la reacción de cloración de  $\text{TiO}_2$  en presencia de carbono en condiciones de control difusional". Julio Andrade Gamboa y Daniel M. Pasquevich. División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"II Jornadas Argentinas en Ciencia de los Materiales". INIFTA. La Plata, 25 al 28 de octubre de 1993:**

"Estudio de la formación de cloruros metálicos por cloración de óxidos". F. Gennari, A. E. Bohé, J. J. Andrade Gamboa y D. M. Pasquevich. División Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"XXI reunión anual de la AATN". Mar del Plata, 9 al 12 de noviembre de 1993:**

"Recuperación de Zr a partir de virutas de Zircaloy-4. Aplicación de procesos de cloración". E. M. Lopasso, A. E. Bohé, J. J. Andrade Gamboa y D. M. Pasquevich. Division Fisicoquímica de Materiales. Centro Atómico Bariloche.

**"Congreso 50 Aniversario de la ABM", San Pablo (Brasil), 9 al 14 de octubre de 1994:**

"Study of the chlorination process and its application to metals recovery". Ana Bohé, Edmundo Lopasso, Julio Andrade Gamboa and Daniel M. Pasquevich.

"Phase transformation study of transition aluminas in chlorine atmosphere". Edmundo Lopasso, Jose Astigueta, Julio Andrade Gamboa and Daniel M. Pasquevich.